

SZERVETLEN FÉM-OXID ALAPÚ SZÉN NANOCSŐ NANOKOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Ph.D. értekezés

BERKI PÉTER

Témavezető: Dr. Hernádi Klára egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola



Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

**Szeged
2017**

Tartalom

Rövidítések jegyzéke	2
Ábrák és táblázatok jegyzéke	3
1. Bevezetés	6
2. Irodalmi áttekintés	8
2.1. Szén nanocsövek	9
2.1.1. Általános tulajdonságok	9
2.1.2. A szén nanocsövek előállítása	11
2.1.3. A szén nanocsövek tisztítása és funkcionalizálása	14
2.1.4. Felhasználás	15
2.2. Kompozitok	17
2.2.1. Általános tulajdonságok	17
2.2.2. Előállítás és felhasználás	18
2.2.3. Szén nanocső alapú kompozitok	20
2.3. Fém-oxidok	22
2.4. A vizsgálatok során alkalmazott technikák	29
2.4.1. Elektronmikroszkópia	29
2.4.2. Energiadiszipatív röntgenanalízis	31
2.4.3. Röntgendiffrakció	32
2.4.4. Raman-mikroszkópia	33
2.4.5. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia	34
2.4.6. Termogravimetria	34
2.4.7. Fajlagos felület meghatározás	35
3. Célkitűzés	36
4. Kísérleti rész	37
4.1. Felhasznált anyagok	37
4.2. Kompozit minták előállítása	39
4.2.1. $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítása	39
4.2.2. WO_3/MWCNT nanokompozitok előállítása	40
4.2.3. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítása	41
4.2.4. $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítása	42
4.3. Kompozit anyagok jellemzése	43
5. Eredmények	45
5.1. A prekursor hatásának bemutatása $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításán keresztül	45
5.1.1. Elektronmikroszkópos analízis	45
5.1.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat és Raman-analízis	48
5.1.3. Elem- és termikus analízis, valamint fajlagos felület meghatározás	51
5.1.4. Felhasználás - fotokatalízis	53
5.2. Az oldószer hatásának bemutatása WO_3/MWCNT nanokompozitok előállításán keresztül	55
5.2.1. Elektronmikroszkópos analízis	55
5.2.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat és Raman-analízis	59
5.2.3. Elemanalízis és infravörös spektroszkópai vizsgálat	63
5.2.4. Felhasználás – fotokatalízis, gázérzékelés	65
5.3. A hőkezelés hatásának bemutatása $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításán keresztül	67
5.3.1. Elektronmikroszkópos analízis	67
5.3.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat és Raman-analízis	71
5.3.3. Elemanalízis, valamint termogravimetriás és infravörös spektroszkópai vizsgálat	74
5.3.4. A hőkezelés időtartamának vizsgálata	79
5.3.5. Felhasználás – gázérzékelés	81
5.4. Az előállítási módszer hatásának bemutatása $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításán keresztül	81
5.4.1. Elektronmikroszkópos analízis	81
5.4.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat	86
5.4.3. Elemanalízis és infravörös spektroszkópai vizsgálat	87
5.4.4. Felhasználás – fogorvosi implantátumok	89
6. Összefoglalás	90
7. Summary	95
Köszönetnyilvánítás	99
Irodalom	100

Rövidítések jegyzéke

ANT - **A**ppplied **N**anotube **T**echnology (Alkalmazott Nanocső Technológia)

ATR – **A**ttenuated **T**otal **R**eflectance (Gyengített teljes reflexió)

CCD – **C**harged-**c**oupled **D**evice (Töltéscsatolt eszköz)

CCVD - **C**atalytic **C**hemical **V**apor **D**eposition (Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás)

DTA – **D**ifferential **T**hermal **A**nalysis (Differenciál termoanalízis)

DTG – **D**ifferential **T**hermogravimetry (Derivatív termogravimetria)

EDX – **E**nergy **D**ispersive **X**-ray **A**nalysis (Energiadiszperzív röntgenanalízis)

FIB – **F**ocused **I**on **B**eam (Fókuszált ionnyaláb)

FT-IR – **F**ourier **T**ransformed **I**nfrared **S**pectroscopy (Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia)

HiPCO – **H**igh **P**ressure **C**O **C**onversion (Nagynyomású szén-monoxid átalakítás)

HR-TEM – **H**igh-**r**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscope (Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp)

IR – **I**nfrared **S**pectroscopy (Infravörös spektroszkópia)

MWCNT - **M**ulti-**w**alled **C**arbon **N**anotube (Többfalú szén nanocső)

SEM – **S**canning **E**lectron **M**icroscope (Pásztázó elektronmikroszkóp)

SWCNT - **S**ingle-**w**alled **C**arbon **N**anotube (Egyfalú szén nanocső)

TEM – **T**ransmission **E**lectron **M**icroscope (Transzmissziós elektronmikroszkóp)

TG – **T**hermogravimetry (Termogravimetria)

XRD – **X**-ray **D**iffraction (Röntgendiffrakció)

Ábrák és táblázatok jegyzéke

A doktori értekezésemben felhasznált minden ábra, felvétel és táblázat saját készítésű, leszámítva azokat, melyek képaláírásában forrásmegjelölés szerepel.

Ábrajegyzék

1. ábra: Az "ANT" csoport kutatási területeinek bemutatása	7
2. ábra: Egyfalú szén nanocsövek fajtái – karosszék (a), cikk-cakk (b), királis (c)	9
3. ábra: Többfalú szén nanocső (Forrás: www.reade.com)	11
4. ábra: CCVD eljárás során alkalmazott forgó csökemencés reaktor (Forrás: nanotubes.epfl.ch)	13
5. ábra: Szén nanocsövek savas funkcionizálásának sematikus ábrája (Forrás: DOI - 10.5772/16487)	15
6. ábra: Az LG által kifejlesztett hajlítható képernyőjű telefon (Forrás: www.extremetech.com)	16
7. ábra: Hétköznapi kompozitok – vályog (a) és vasbeton (b) (Forrás: hu.wikipedia.org)	17
8. ábra: Példák a szén nanocső alapú kompozitok felhasználására a fotokatalízisben (a), a gázérzékelésben (b), az elektronikában (c), valamint szerkezeti anyagként (d) (Forrás: Réti B., valamint WEB)	21
9. ábra: Titán-dioxid (Forrás: globemarle.com)	23
10. ábra: Volfrám-trioxid (Forrás: chemistry-chemists.com)	24
11. ábra: Indium-oxid (Forrás: www.indium.com)	26
12. ábra: Cirkónium-dioxid (cirkónia) (Forrás: www.ceraroot.com)	27
13. ábra: A vizsgálataim során használtakkal megegyező típusú TEM (a) és SEM (b)	31
14. ábra: A Raman-analízis során használttal megegyező típusú mikroszkóp	33
15. ábra: Az előállítás során használt, tisztított MWCNT SEM felvétele (a) és Raman-spektruma (b) (Forrás: saját felvétel és [35, 153])	37
16. ábra: Az impregnálás sematikus ábrázolása	39
17. ábra: A bepárlás folyamata impregnálás esetén	40
18. ábra: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (a és b), $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (c és d) és $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ (e és f) felhasználásával készült hőkezeletlen kompozit minták pásztázó (a, c és e) és transzmissziós (b, d és f) elektronmikroszkópos felvételei	46
19. ábra: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (a és b), $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (c és d) és $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ (e és f) felhasználásával készült és 400°C-on hőkezelt kompozit minták pásztázó (a, c és e) és transzmissziós (b, d és f) elektronmikroszkópos felvételei	47
20. ábra: Hőkezelt $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit minták XRD-analízise	48
21. ábra: Hőkezelt $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit minták Raman-elemzése	49
22. ábra: Hőkezelt nanokompozit minták D, G és G' csúcsainak összehasonlítása	50
23. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok reprezentatív EDX-spektruma	51
24. ábra: Szalicilsav vizes közegben történő fotokatalitikus lebontásának eredményei különböző prekúrral készített $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok és a referencia P25 felhasználásával	54
25. ábra: Etanollal készült és 450°C-on (a és b; egyszerű impregnálás), valamint 700°C-on (c és d; kicsapatással kombinált impregnálás) hőkezelt kompozit minták SEM (a és c) és TEM (b és d) felvételei	56
26. ábra: Izopropil-alkohollal készült és 450°C-on (a és b; egyszerű impregnálás), valamint 700°C-on (c és d; kicsapatással kombinált impregnálás) hőkezelt kompozit minták SEM (a és c) és TEM (b és d) felvételei	57

27. ábra: Acetonnal készült és 450°C-on (a és b; egyszerű impregnálás), valamint 700°C-on (c és d; kicsapatással kombinált impregnálás) hőkezelt kompozit minták SEM (a és c) és TEM (b és d) felvételei	58
28. ábra: Acetonban és egyszerű impregnálással készült, 400°C-on (a és b), 450°C-on (c és d), valamint 500°C-on (e és f) hőkezelt kompozit minták SEM (a, c és e) és TEM (b, d és f) felvételei	59
29. ábra: Különböző módszerekkel és oldószerekkel előállított WO ₃ /MWCNT nanokompozit minták XRD-analízise	60
30. ábra: Acetonban és egyszerű impregnálással készített és különböző hőmérsékleteken kalcinált WO ₃ /MWCNT nanokompozitok reprezentatív röntgendiffraktogramja	61
31. ábra: Különböző módszerekkel és oldószerekkel előállított WO ₃ /MWCNT nanokompozit minták Raman-elemzése	62
32. ábra: Acetonban és egyszerű impregnálással készített és különböző hőmérsékleteken kalcinált WO ₃ /MWCNT nanokompozitok reprezentatív Raman-spektruma	62
33. ábra: WO ₃ /MWCNT nanokompozitok reprezentatív EDX-spektruma	63
34. ábra: Az acetonban és egyszerű impregnálással készített, 450°C-on kalcinált WO ₃ /MWCNT nanokompozit (c), valamint a referencia MWCNT (a) és a referencia WO ₃ FT-IR-spektrumai (b)	64
35. ábra: Rozsnyik Szabolcs bemutatja tudományos munkáját (Forrás: ec.europa.eu).....	66
36. ábra: A 300°C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit mintáról készült különböző nagyítású SEM (a, b és c), illetve TEM (d) felvételek	68
37. ábra: A 350°C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit mintáról készült különböző nagyítású SEM (a, b és c), illetve TEM (d) felvételek	69
38. ábra: A 400°C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit mintáról készült különböző nagyítású SEM (a, b és c), illetve TEM (d) felvételek	70
39. ábra: A 400°C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit vékonyréteg-mintájának elektronmikroszkópos analízise (a, b és c – 5 µm; d – 200 nm)	71
40. ábra: Különböző hőmérsékleteken hőkezelt indium-tartalmú nanokompozitok XRD vizsgálata	72
41. ábra: Különböző hőmérsékleteken hőkezelt indium-tartalmú nanokompozitok Raman-analízise.....	72
42. ábra: 400°C-on hőkezelt In ₂ O ₃ /MWCNT kompozit röntgendiffrakciós (a) és Raman-vizsgálata (b).....	74
43. ábra: A 300 (a), a 350 (b), illetve a 400 (c) °C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit minták EDX-analízise.....	75
44. ábra: A kristályos In ₂ O ₃ /MWCNT nanokompozitról készült részleges, illetve teljes elem térképek.....	76
45. ábra: Egy hőkezeletlen indium-tartalmú nanokompozit minta TG-vizsgálata	77
46. ábra: A 300 (a), illetve a 400 (c) °C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozitok, valamint a referencia indium-oxid (b) FT-IR-spektrumai	78
47. ábra: 400°C-on, különböző ideig hőkezelt indium-tartalmú kompozitokról készült SEM felvételek: 5 min (a), 10 min (b), 20 min (c), 40 min (d), 90 min (e) és 180 min (f)	80
48. ábra: Összeöntéssel gyors hidrolízissel kombinált impregnálással készült ZrO ₂ /MWCNT nanokompozitok SEM (a és b) és TEM (c és d) felvételei	82
49. ábra: Csepegtetéssel gyors hidrolízissel kombinált impregnálással készült ZrO ₂ /MWCNT nanokompozitok SEM (a és b) és TEM (c és d) felvételei	83
50. ábra: Lassú hidrolízissel kombinált impregnálással készült ZrO ₂ /MWCNT nanokompozitok SEM (a és b) és TEM (c és d) felvételei	84

51. ábra: Szolvotermális szintézissel készült $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok SEM (a és b) és TEM (c és d) felvételei.....	85
52. ábra: Különböző előállítási módszerekkel készült $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit minták XRD-analízise (t-tetragonális fázis, m-monoklin fázis)	86
53. ábra: $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok reprezentatív EDX-spektruma	87
54. ábra: Szolvotermális szintézissel készített $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit, valamint a referencia MWCNT és a referencia WO_3 FT-IR-spektrumai	88

Táblázatjegyzék

I. táblázat: Kísérleteim során felhasznált anyagok listája	38
II. táblázat: MWCNT-khez tartozó nevezetes csúcsok intenzitás-arányai.....	50
III. táblázat: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozit anyagok termikus és BET-analízise	52
IV. táblázat: Fotokatalitikus alkalmazhatósági vizsgálat eredményei	54

1. Bevezetés

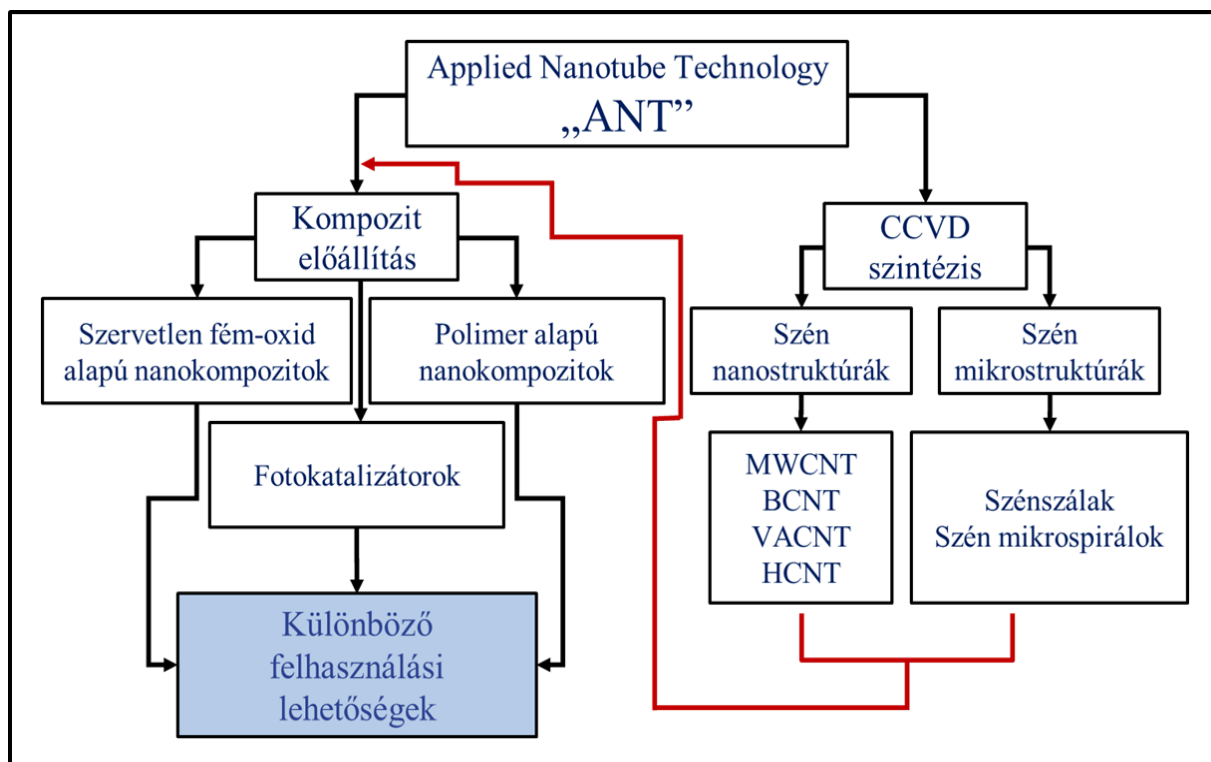
Története során az emberiséget mindig is az újítás iránti vágya ösztönözte a fejlődésre. Mindez ugyanúgy megfigyelhető volt a természettudományokban (pl. a kémiában és az anyagtudományban is), mint az élet más területein. Az ember legelőször azokat az anyagokat használta fel a boldogulásához, melyeket a természetből könnyűszerrel be tudott szerezni (pl. bőrt, követ, fát, stb.). Idővel azonban rájött arra, hogy bizonyos anyagok átalakításával vagy újabbak létrehozásával miként könnyítheti meg a saját és társai életét. E fejlődési folyamat részeként jött és múlt el a bronzkor, virágzott fel a vas- és acélgyártás, majd kerültek fokozatosan előtérbe a különböző természetes és szintetikus úton előállított anyagok (pl. polimerek), melyek mára már a további technológiai fejlődésünk alappilléreivé váltak.

A különböző kompozit anyagok már századok óta jelen vannak a hétköznapi emberek életében is (pl. vályogházak), de a tudatos tervezésnek köszönhetően a 20. és 21. század tudományos és technológiai fejlődésében még nagyobb szerephez jutottak. Gondolhatunk például a hatalmas metropoliszok óriási felhőkarcolóira, melyek nem épülhettek volna meg a vasbeton kifejlesztése nélkül, de akár a modern anyagtudomány olyan vívmányira is, mint a szénszálakkal erősített sporteszközök vagy védőfelszerelések. Az efféle keverékanyagok előállításának mindig is az volt a célja, hogy valamely alkotóelem hasznos tulajdonságát felerősítsék, vagy bizonyos esetekben új, az eredeti alkotókra nem jellemző tulajdonságokkal rendelkező anyagot állítsanak elő. Ezt a célt viszi tovább a nanotechnológia azon ága is, mely különböző nanokompozitok létrehozásával és tulajdonságainak meghatározásával foglalkozik.

A kompozitokhoz hasonlóan a szénkémia területén is ugrásszerű volt a fejlődés a 20. század végén. Noha a doktori értekezésem alapját is képző szén nanocsöveket csak a század végén kezdték széleskörűen kutatni, mára már a tudomány számos területén (pl. anyagkutatás, elektronika, szenzorika) elterjedté váltak. Köszönhető ez annak, hogy ezen nanoméretű (SI mértékegységrendszer szerint 10^{-9} m-es nagyságrendű) anyagok fizikai és kémiai tulajdonságai merőben eltérnek azoktól, mint amiket már eddig a szén korábban ismert formáitól (pl. grafit, gyémánt) megszokhattunk. A szén nanocsövek jelentőségét az is jól bizonyítja, hogy a tudományos publikációkon kívül a hétköznapi média különböző fórumain (pl. magazinokban, interneten) is számos velük foglalkozó cikk lelhető fel. Vitathatatlan, hogy a szén nanocsövek a jövőben is meghatározó szerepet fognak játszani a nanotechnológia, ezáltal pedig az emberiség fejlődése szempontjából.

Kutatómunkám során a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén a Prof. Dr. Hernádi Klára által vezetett Alkalmazott Nanocső Technológia

(ANT - Applied Nanotube Technology) nevű kutatócsoport munkájába kapcsolódtam be. Ahogy az 1. ábrán is látszik, a csoport – hazai és külföldi partnerekkel kiegészülve – már több mint 20 éve foglalkozik különböző formájú szén nanocsövek és szénszálak szintézisével, valamint különböző szén nanocső alapú kompozit anyagok előállításával, és azoknak a tudomány számos területén (pl. fotokatalízis, gázérzékelés, implantátumok, stb.) való felhasználhatósági lehetőségeivel.



1. ábra: Az "ANT" csoport kutatási területeinek bemutatása

Munkám során különböző fém-oxidoknak és többfalú szén nanocsöveknek a kombinációjával létrehozott nanokompozitokat állítottam elő, és kiemelten vizsgáltam, hogy az előállítás során alkalmazott egyes paraméterek (pl. oldószer, tömegarány, kalcinálási hőmérséklet, stb.) miként befolyásolják az egyes minták szerkezetét, morfológiáját. Úgy gondolom, hogy a termékként kapott szén nanocső tartalmú kompozit anyagok ígéretes jelöltek lehetnek, mint jövőbeli gázszenzorok, katalizátorok, valamint mechanikai erősítőanyagok.

2. Irodalmi áttekintés

A kémiai tudomány területén az 1980-as években olyan meghatározó áttörések születtek, melyek a vegyiparban és a szénkémiaiában is jelentős fejlődési hullámot indítottak útjára. Mindezt jól példázza, hogy egyes szénalapú anyagok nagyobb mennyiségben történő szelektív előállítására, illetve átalakítására újfajta katalizátorokat fejlesztettek ki, valamint az is, hogy a kapott termékek analízisére szolgáló módszerek érzékenysége nagyságrendekkel megnövekedett, ily módon lehetővé vált az előbb említett folyamatok mechanizmusának pontos felderítése és megértése [1-5].

Ezekben az években a kutatók figyelme a már megismert grafit és gyémánt allotrópok mellett az újabb szénmódosulatok felé irányult. 1985-ben Kroto és munkatársai [6] nemzetközi együttműködésben azonosították a C_{60} -as fullerén molekulának az öt- és hatszögekből álló, futball-labdához hasonló szerkezetét, mely felfedezésükért a kutatókat 1996-ban kémiai Nobel-díjjal jutalmazták. Hasonlóan nagy jelentőségű áttörést jelentett, mikor Krätschmer és kutatócsoportja [7] kidolgozta azon eljárást, melynek segítségével lehetővé vált már nagyobb (grammnyi) mennyiségű fullerének előállítása is, valamint mikor Haddon és társai [8] felfedezték, hogy az alkálifémekkel dópolt C_{60} -as vegyületek magas hőmérsékleten is szupravezető tulajdonsággal rendelkeznek.

A szénkémia egyik legjelentősebb publikációja Iijima [9] nevéhez fűződik, aki 1991-ben a fullerének mikroszkópos vizsgálata közben a koromszemcsék között szálszerű alakzatokra bukkant, amiket ő mikrocső névvel illetett, azonban ezek a nanoméretű, nagy hosszúság/átmérő arányú, többrétegű, szénből álló óriásmolekulák a szakirodalomban már később többfalú szén nanocső néven váltak ismertté (MWCNT – **M**ulti-**w**alled **C**arbon **N**anotube). Muszáj megjegyezni, hogy nincs konszenzus a tudományos világban arra vonatkozóan, hogy ki is tekinthető a többfalú szén nanocsövek felfedezőjének. A legelső ilyen témájú publikáció 1952-ből származik, és – az elektronmikroszkópok elterjedésének köszönhetően – az 1990-es évekig még számos tudományos közlemény jelent meg hasonló témában, ám vitathatatlan, hogy az átütő nemzetközi figyelmet mégis Iijima neves nemzetközi folyóiratban megjelent cikke alapozta meg [10].

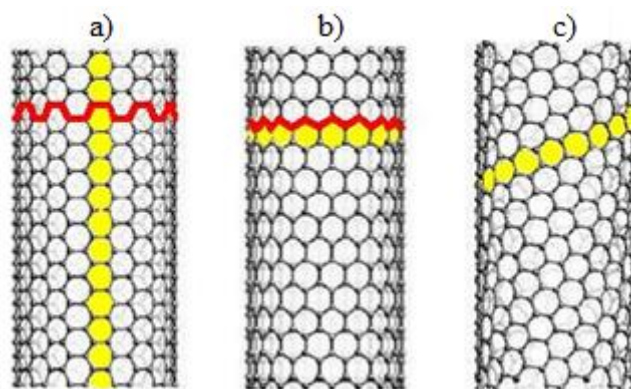
Iijima közleménye után 2 évvel, 1993-ban két kutatócsoportnak is sikerült egymástól függetlenül elkülönítenie egyfalú szén nanocsöveket (SWCNT – **S**ingle-**w**alled **C**arbon **N**anotube) [11, 12], melyek szerkezete olyan, mintha egy hexagonális grafitsíkot önmagába kapcsolódóan feltekernénk (amely többféle módon is megtörténhet), ezzel szemben a többfalú szén nanocsövek koncentrikusan egymásra épülő egyfalú csövekből állnak.

2.1. Szén nanocsövek

2.1.1. Általános tulajdonságok

A nanocsövek számos tulajdonságukban eltérnek mind a grafittól, mind a gyémánttól, mind pedig a fullerénektől, ugyanakkor a legjellegzetesebb eltérés e szerkezetek esetén a szénatomok molekulán belüli térbeli elhelyezkedésében van. Míg a gyémánt háromdimenziós térszerkezetében a szénatomok egy-egy tetraéder csúcsán helyezkednek el, illetve a fullerének öt- és hatszög alakú széngyűrűkből épülnek fel, addig a szén nanocsövek szerkezete leginkább a grafítéval (és a grafénéval) van közeli kapcsolatban, mert bár a fullerénekhez hasonlóan sp^2 hibridállapotú szénatomok építik fel őket, azokat hexagonális rendszerben tartalmazzák. A szén nanocsövek átlagos hosszúsága a μm -es tartományba, míg átmérjük – a nanocső fajtájától függően – az 1-2 nm-es (SWCNT), illetve a néhány tíz nm-es (MWCNT) tartományba esik. Ahogy már korábban is említettem a hosszúság/átmérő arányuk rendkívül nagy, így a szén nanocsövek kvázi-egydimenziós szerkezeteknek tekinthetők [13, 14].

A fentiekben már volt róla szó, hogy az egyfalú szén nanocső egy tökéletes hengerré formált, egyetlen atomi vastagságú grafitréteg, melynek létrejöttekor a feltekeredés többféle módon is történhet (mely elsősorban az elektromos tulajdonságot befolyásolja), így megkülönböztetünk „karosszék”, „cikk-cakk”, és királis típusú csöveket (2. ábra) [13].



2. ábra: Egyfalú szén nanocsövek fajtái – karosszék (a), cikk-cakk (b), királis (c)
(Forrás: hu.wikipedia.org)

A karosszék típusú szén nanocsövek hatszöges szerkezetű hengerpalástja olyan hatszögoldalakkal rendelkezik, melyek merőlegesek a cső hossz tengelyére, míg a cikk-cakk típusú csövek szerkezetében olyan hatszögoldalak találhatóak, melyek a cső hossz tengelyével párhuzamosak. Az e két típusba tartozó szén nanocsöveknek van tükörsíkja, míg a tükörsíkkal nem rendelkező formákat királis szén nanocsöveknek nevezzük [13].

Ahogy arról korábban már szó esett, a többfalú szén nanocsövek koncentrikusan egymásba épülő egyfalú szén nanocsövekből állnak (3. ábra). Az egyes rétegek közötti távolság $\sim 0,34$ nm, ami a szabályos grafitrétegek egymáshoz viszonyított távolságához képest kicsivel nagyobb [13].

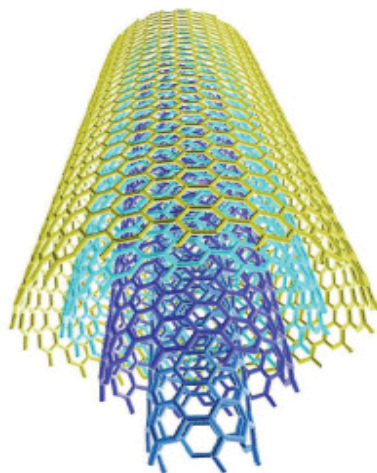
Az elmúlt években egyre nagyobb érdeklődés övezte ezeket az anyagokat, mely kiemelt figyelem okai között szerepelnek a szén nanocsövek speciális fizikai és kémiai tulajdonságai is, úgymint: a nagymértékű stabilitás, a jó hővezető képesség, a kiemelkedő szakítószilárdság, illetve az egyéb speciális mechanikai (rugalmasság, hajlíthatóság) és különleges elektromos tulajdonságaik [15-17].

A szén nanocsövek szerkezete és elektromos tulajdonságai közötti kapcsolatot már többen is vizsgálták [18-20]. Kijelenthető, hogy a csövek egyharmada fémes, kétharmaduk pedig félvezető tulajdonságokat mutat, attól függően, hogy milyen módon tekerednek fel. Ez a feltekeredés számos módon megtörténhet, hiszen sokféleképpen formálhatunk hengerré egy síkbeli hatszögrácsból kivágott téglalap alakú csíkot. Éppen ezért ezt a folyamatot feltekerési- vagy kiralitási vektorokkal (a feltekeredés után fedésbe kerülő C-atompárt összekötő vektor) szokás jellemezni, és így két egész szám (m és n) – az úgynevezett kiralitási indexek (a kiralitási vektornak a hatszöges rács két primitív vektorára vonatkozó komponensei) – segítségével bármely egyfalú nanocső megadható [18]. Általános esetben akkor kapunk fémes jellegű szén nanocsövet, ha a kiralitási indexek különbségének harmada egész szám.

A szén nanocsövek hővezető képességük tekintetében is eltérnek az elemi szén egyéb megjelenési formáitól. Köztudott, hogy a gyémántnak igen nagy a hővezető képessége [$\lambda=2200$ W/(m·K)], ám ehhez képest a szén nanocsövek legalább másfélszer nagyobb hővezetési együtthatóval rendelkeznek. Ennek értéke egyfalú szén nanocsövek esetén a 3000-6600 W/(m·K) tartományba esik, míg többfalú szén nanocsövek esetén is hasonló [~ 3000 W/(m·K)] érték figyelhető meg [21, 22]. Fontos azonban megjegyezni, hogy ezen adatok tengelyirányban jellemzőek, sugárirányban a szén nanocsövek vezetőképessége elhanyagolható [$\sim 1,5$ W/(m·K)] [23].

Mint már említettem, a szén nanocsövek igen figyelemre méltó mechanikai tulajdonságokkal is rendelkeznek, melyeket elsősorban a méretük mellett a felépítésük és szerkezetük határoz meg. Elméleti számításokkal már igazolták [24], hogy egy SWCNT Young-modulusa elérheti akár az 1 TPa-t is, vagyis egymaga képes lenne megtartani egy kamiont. A szén nanocsövek ezen tulajdonságán alapszik az űrliftek víziója is. Ki kell még emelnem, hogy ezek az anyagok kiválóan ellenállnak a környezeti hatásoknak, a korróziónak, valamint savaknak és lúgoknak is, emellett pedig a köztük levő nagyon erős C-C kötések

miatt igen szilárdak, mégis könnyen hajlíthatók rugalmassági tulajdonságaiknak köszönhetően [16, 25].



3. ábra: Többfalú szén nanocső (Forrás: www.reade.com)

2.1.2. A szén nanocsövek előállítása

Mivel a szén nanocsövek – a fullerénnel ellentétben – sem a Földön, sem a világűrben nem fordulnak elő természetes állapotban, így az előállításukhoz különböző technikák kifejlesztése vált szükségessé. A következőekben röviden összefoglalnám, hogy manapság milyen módszerekkel állítanak elő egy- és többfalú szén nanocsöveket.

Szén nanocsöveket elő lehet állítani lézeres elpárologtatás segítségével, mely során az 1200°C-ra felfűtött, inert (általában hélium vagy argon) atmoszférájú kemencébe helyezett kvarcsőben található céltárgyat (grafittömböt) egy nagy energiájú, folyamatos- vagy impulzusüzemű lézer segítségével ablálják, ezáltal egy szénplazmát hozva létre. A plazma a vivőgázzal együtt mozogva a reaktor hátsó, vízhűtött részébe kerül, ahol lehűl, és szén nanocső formájában lerakódik (bár a módszer nem 100%-osan szelektív) [26]. Amennyiben csupán csak grafit van jelen a rendszerben, akkor többfalú nanocső terméket kapunk, viszont ha valamilyen fém is jelen van az előállítás során, úgy már egyfalú nanocső fog keletkezni. A módszer előnyei közé tartozik, hogy az előállított egyfalú szén nanocsövek átmérő-tartománya jól szabályozható a reakcióhőmérséklet változtatásával, hátránya viszont, hogy az eljáráshoz szükséges drága lézerberendezés miatt ez az egyik legköltségesebb előállítási módszer.

A szén nanocsövek felfedezése utáni időszakban az Iijima [9] által is használt ún. ívkisüléses technika volt a legelterjedtebb módszer az SWCNT-k és a MWCNT-k előállítására, melyet korábban már a fullerének szintéziséhez is alkalmaztak. A folyamat két

grafitelektrod között, inert atmoszférában (héliumban vagy argonban) húzott elektromos ívben (plazmában) játszódik le, melyben az átfolyó áram erőssége a 100 A-t is elérheti, a hőmérséklet pedig 3000°C feletti. Az egyik elektród (katód) rögzített, a másik (anód) pedig szabadon mozgatható, mivel az elektromos ívkisülést az elektródok összeérintésével majd széthúzásával generálják. Az anód anyaga az ív magas hőmérsékletének köszönhetően fokozatosan elpárolog, szénatomok és atomcsoportok képződnek, melyek aztán különböző szénformákként lerakódnak a katódon és a reaktor falán [27-29]. A lézeres elpárolgatás módszeréhez hasonlóan, amennyiben csak tiszta grafitot használunk elektródként, úgy többfalú szén nanocsöveket, ha viszont fémmel dópolt grafitot használunk, úgy egyfalú szén nanocsöveket kapunk termékként [30]. A módszer előnye, hogy a képződött nanocső termékek hibátlanul, vagy viszonylag kevés szerkezeti hibával képződnek, hátránya viszont, hogy a kapott nanocsövek viszonylag rövidek (50 μm -nél kisebbek) [31], és sok melléktermék (pl. szén nanorészecskék, bizonyos esetekben grafitréteggel bevont katalizátorszemcsék) is keletkezik.

A szén nanocsövek szintézisére használt módszerek közül talán a legelterjedtebb az ún. CCVD eljárás (Catalytic Chemical Vapor Deposition; katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás), mely során egy hordozós átmenetifém katalizátor jelenlétében történik a szénforrás lebontása. A technológia fontosságát az is jól példázza, hogy ez az egyetlen módszer, amely segítségével spirális szén nanocsöveket lehet előállítani [32]. A szintézis általában inert atmoszférában (nitrogénben vagy argonban) vagy hidrogénben történik, és a hőmérséklete az előző módszerekéhez képest nem túl magas (700-900°C) [33]. Az előállítás során a gázhalmazállapotú szénforrást az inert gázzal való elkeveredése után egy kemencébe helyezték, és megfelelő hőmérsékletre felfűtött kvarcreaktoron (4. ábra) keresztáramoltatják. A reaktor már tartalmazza a szintézishez szükséges katalizátort, melynek felületén megtörténik a szénhidrogének bontása, és az alkalmazott paraméterektől, valamint a katalizátortól függően egyfalú vagy többfalú szén nanocső termék keletkezik. Szénforrásként leggyakrabban acetilént alkalmaznak, de használható metán, etén, propén, és benzol is [34]. Katalizátorként vas, kobalt, nikkel és réz jöhet számításba, ezek hordozójaként pedig legtöbbször kalcium-karbonátot [35], szilícium-dioxidot, alumínium-oxidot [36], magnézium-oxidot, vagy zeolitot [37] alkalmaznak.



4. ábra: CCVD eljárás során alkalmazott forgó csökemencés reaktor (Forrás: nanotubes.epfl.ch)

A módszer előnye, hogy a szintézis – az előzőekhez képest – viszonylag „alacsony” hőmérsékleten zajlik, és a folyamatos üzemmód lehetővé teszi a szén nanocsövek ipari mennyiségű előállítását is. Hátrányt jelent viszont, hogy feltehetően a szintézis során alkalmazott nem túl magas hőmérséklet miatt a keletkezett nanocsövek szerkezete kevésbé tökéletes, sok „hibahely” lelhető fel bennük. Az ívkisüléses technikához hasonlóan az előállítás során a nanocsövek mellett egyéb szénformák is keletkez(het)nek (pl. amorf szén vagy grafitréteggel bevont katalizátorszemcsék), így a kapott nanocső termék tisztítása (katalizátor/hordozó maradványok miatt is) nagyon fontos lépés a későbbi alkalmazhatóság szempontjából [38]. A katalitikus úton előállított, és tisztított szén nanocsövek makroszkopikus megjelenése sajátos: színük mélyfekete, sűrűségük kicsi, pelyhes anyagok, melyek szivacszerű tapintásúak, és elektrosztatikusan könnyen töltődnek.

Feltétlenül meg kell említsem a CCVD eljárás egyik továbbfejlesztett verzióját, mely a fullerének felfedezéséért Nobel díjjal jutalmazott Richard E. Smalley kutatócsoportjának nevéhez fűződik, és amely kiválóan alkalmazható egyfalú szén nanocsövek előállításához. A HiPCO módszer lényege nevéből adódóan is a magas nyomású szintéziskörülményekben (**H**igh **P**ressure), valamint a szénforrásként alkalmazott szén-monoxidban (**CO**) rejlik. Az előállítás során katalizátorként vas-pentakarbonilt [$\text{Fe}(\text{CO})_5$] alkalmaznak, melyben a vas nanorészecskék szolgálnak nukleációs felszínként a szén nanocsövek számára [39].

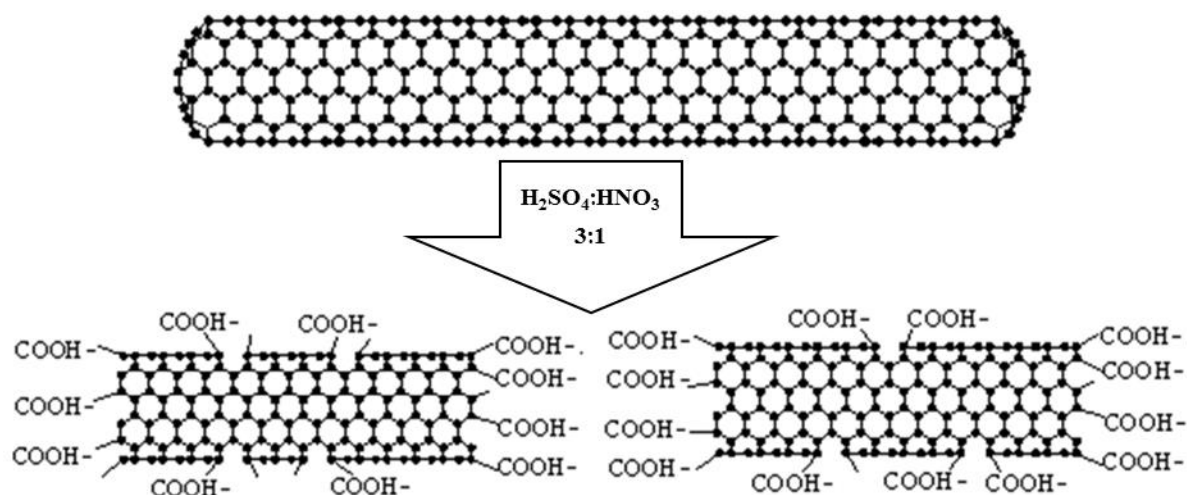
2.1.3. A szén nanocsövek tisztítása és funkcionálizálása

A szén nanocsövek előállításához használt különböző szintézis módszerek mindegyikénél keletkeznek és/vagy visszamaradnak olyan nem kívánatos melléktermékek (pl. amorf szén, a katalizátor-hordozó maradványai, vagy épp fém nanorészecskék), melyek zavarhatják pl. a későbbi alkalmazhatóságot. Ezeket tehát mindenképp el kell távolítani, de olyan módon, hogy közben a szén nanocsövek szerkezete ne sérüljön [40].

A tisztítási folyamat történhet egyetlen lépésben, vagy kettőben, mely utóbbi során először az egyéb szervesetlen szennyezőktől szabadulunk meg, majd pedig eltávolításra kerülnek a szén-szennyezők is. Alkalmasak lehetnek bizonyos fizikai módszerek, mint pl. a szűrés, a flokkuláció és szelektív ülepítés, a mikrohullámokkal való besugárzás, valamint a méretkizárásos kromatográfiás eljárások, azonban ezen módszerek legfőbb hátránya, hogy rendkívül időigényesek, ugyanakkor viszonylag alacsony a hatékonyságuk. [41]. Sokkal hatékonyabbak a kémiai módszerek, mint pl. az oxidációs technikák vagy épp a szerves polimerekkel való szelektív reakciók, illetve a kombinált fizikai-kémiai eljárások [42-47].

A funkcionálizálás szerepe szintén kiemelkedő a szén nanocsövek további (pl. kompozitok alapanyagaként történő) felhasználhatósága szempontjából. E folyamat során – a jövőbeli alkalmazás függvényében és az alkalmazott módszertől függően – különböző funkciós csoportok (pl. hidroxil – OH vagy karboxil – COOH) alakíthatók ki a nanocsövek felületén, melyek reaktív gócpontként szolgálnak a nanocsövek továbbalakítása során. A felületkezelési eljárások közül talán az ásványi savakkal (pl. salétromsavval – HNO_3 és/vagy kénsavval – H_2SO_4) történő erélyes oxidációs eljárások a legelterjedtebbek (5. ábra) [48, 49]. Meg kell még említsem, hogy a funkcionálizálás eredményeként a szén nanocsövek egymással is összekapcsolódhatnak – így egyfajta térhálót hozva létre – vagy egyéb szénhidrogénekkel is kapcsolatot alakíthatnak ki, emellett pedig a felületkezelés a különböző mátrix-anyagokban (pl. polimerekben) történő hatékony diszpergálásukat is elősegítheti [50].

Az előbb említett módszerek közül a munkám során használt szén nanocsövek tisztításához egy híg savas [10%-os sósav-oldatot (HCl) felhasználó] eljárást, míg a felületkezeléshez egy tömény salétromsavas eljárást alkalmaztam (lásd 4.1.-es alfejezet).



5. ábra: Szén nanocsövek savas funkcionálizálásának sematikus ábrája (Forrás: DOI - 10.5772/16487)

2.1.4. Felhasználás

A szén nanocsövek felhasználási lehetőségei – a már korábban említett speciális elektromos és mechanikai tulajdonságaik miatt – igen széleskörűek, jól alkalmazhatóak például kompozit anyagok előállításához [51-57], tér emissziós anyagokként [58-61], vagy kémiai szenzorok kifejlesztéséhez [62-67]. A következőkben – a teljesség igénye nélkül – néhány konkrét alkalmazási lehetőségről ejtek pár szót.

Ahogy arról már a 2.1.1.-es alfejezetben szó esett, a szén nanocsövek különleges elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek nagymértékben összefüggnek a szerkezetükkel [13-15]. Ugyanakkor tulajdonságaik a csövek dópolásával (pl. fémekkel) is befolyásolhatók. Ezek alapján nem csoda, hogy ezek az anyagok egyre nagyobb teret hódítanak az elektronikai fejlesztések területén. Mindezt jól példázza, hogy az SWCNT-kből készített ultravékony filmek lehetőséget biztosíthatnak olyan flexibilis lapos képernyők létrehozásához, melyek nagy felbontásúak és fényerejűek, valamint tökéletesen éles képet biztosítanak, ugyanakkor könnyűek, kisebb teljesítménnyel működnek és bármilyen látószögből jól láthatóak [68]. Ilyen típusú termékekkel (egészen pontosan hajlítható képernyőjű telefonokkal) már piacra is lépett a Samsung és LG cég (6. ábra), és előre láthatólag más elektronikai vállalatok is követik majd őket a jövőben. További fejlesztési lehetőségeket hordoz magában egy teljes mértékig hajlítható készülék, amelyhez hozzátartozik a hajlítható akkumulátorok megvalósítása is. Ennek megalkotásában szintén fontos szerep jut szén nanocsöveknek [69, 70].



6. ábra: Az LG által kifejlesztett hajlítható képernyőjű telefon (Forrás: www.extremetech.com)

A szén nanocsövek a miniatürizálás és a szenzorika szempontjából is kiemelkedő fontosságúak, ugyanis számos tudományos fejlesztés irányul például olyan nanocsövekkel erősített mikrochip-ek kifejlesztésére, melyek igen nagy mennyiségű (akár 10 Gbyte-ot is meghaladó) adat tárolására képesek, vagy olyan integrált áramkörök létrehozására, melyekben a réz vezetőket szén nanocsövekkel helyettesítenék [71, 72], de szén nanocsöveket használnak fel különböző bio- és egyéb kémiai szenzorok szenzitivitásának és/vagy szelektivitásának növeléséhez is [73, 74].

A szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai közül a legkiemelkedőbb a szakító szilárdságuk, mely mintegy 75-ször nagyobb az acélénál. Mindemellett azonban ezeknek az anyagoknak a sűrűsége 1:5-höz (MWCNT:acél) arányban áll egymáshoz képest, így a csövek ezen tulajdonságai lehetőséget nyújtanak (pl. különféle polimer-mátrixba való bekeverésük révén) újfajta, kifejezetten erős és ellenálló, de mégis könnyű anyagok kifejlesztésére, melyek alapvetően a járműipar (pl. gépkocsi- és repülőgépgyártás) szempontjából lehetnek kiemelkedő fontosságúak. Ugyanakkor mindenképp ki kell emelni, hogy a szén nanocsövek nem azonosak az ipar által már több évtizede – szintén anyagerősítésre – használt szénszálakkal (karbonszálakkal). Ezekről mind méretükben, mind szerkezetükben és tulajdonságaikban egyaránt nagymértékben eltérnek.

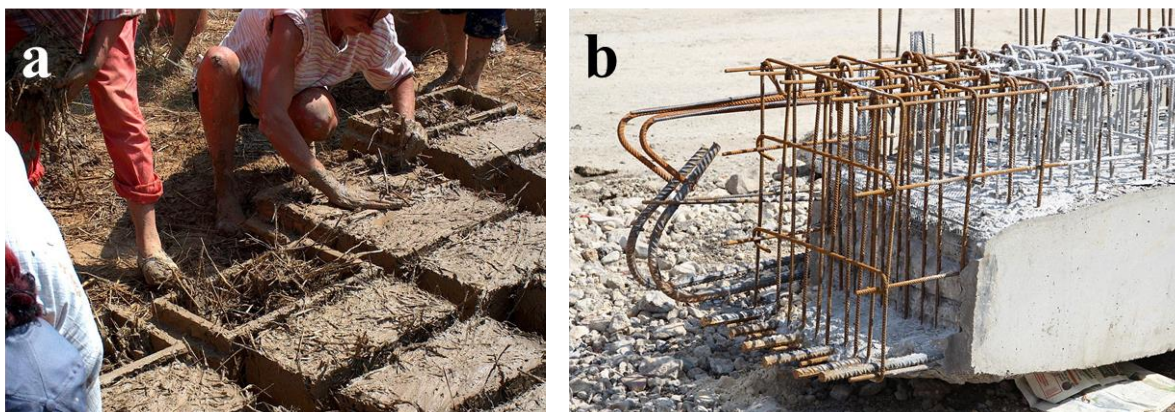
Napjainkban számos olyan fejlesztés is folyik, melyek a szén nanocsövek egészségügyi felhasználásának lehetőségét célozzák meg. Folyamatban van például olyan szén nanocső alapú retinális implantátum (ún. „mesterséges szem”) kifejlesztése, mely nagyon ígéretes eredményekkel kecsegtet a retinális betegségek által okozott vakság gyógyításában [75]. Ugyanakkor jó példa az olyan szén nanocsövekből és polimer-rétegekből álló újfajta „műbőr” is, mely a korábban használatos érzéketlen műanyag bevonatokkal

szemben már hideg-, meleg-, és nyomásérzékelésre is képes, ezáltal kiválóan alkalmazható pl. az égési sérülések miatt elhalt bőrszövetek pótlására [76, 77]. A szén nanocsövek még a rákkutatás előrelendítésében is nagy szerephez jutnak, ugyanis az ún. funkcionális nanocsövek segítségével sikerült a kutatóknak nagyon ígéretes eredményeket elérnie a daganatos sejtek szelektív elpusztításának terén [78]. Mindezek mellett a szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai és biokompatibilitása miatt alkalmasak lehetnek fogászati és egyéb egészségügyi implantátumok előállításához is [79].

2.2. Kompozitok

2.2.1. Általános tulajdonságok

A kompozitok már nagyon régóta jelen vannak az emberiség történetében. Elég csak az ókor óta ismert vályogra (7. ábra; a), vagy a 20. század nagy vívmányára, a vasbetonra (7. ábra; b) gondolnunk. Az efféle anyagok alapvetően olyan heterogén rendszerek, melyeket két vagy több eltérő kémiai összetételű (és morfológiájú) anyag kombinációjával hoznak létre úgy, hogy az egyik alkotót (vagy alkotókat) egy mátrix-anyagban diszpergálják. A folytonos mátrix a diszperz fázist teljesen körbeveszi és magába foglalja, éppen ezért a két fázis határfelülete döntő fontossággal bír a kialakult kompozit tulajdonságainak szempontjából, mivel jelentős adhéziós kölcsönhatások léphetnek fel, akár kémiai kötések is kialakulhatnak. Éppen ezért nem tévesztendőek össze a kompozitok az egyszerű keverékekkel, mivel ez utóbbi csoport tagjai olyan rendszerek, ahol az alkotók közötti határfelületnek nincs különösebb hatása a tulajdonságokra.



7. ábra: Hétköznapi kompozitok – vályog (a) és vasbeton (b) (Forrás: hu.wikipedia.org)

A kompozit anyagok előállításának célja nem más, mint hogy valamely alkotóelem hasznos tulajdonságát felerősítsük (hátrányos tulajdonságainak csökkentése mellett), vagy

bizonyos esetekben új, az eredeti alkotókra nem jellemző tulajdonságokkal bíró anyagot hozunk létre. A legtöbb esetben a kompozitok előállításával a kiindulási anyagok mechanikai tulajdonságainak (pl. merevség, keménység) javítása a cél (pl. szénszáakkal erősített műanyagok), de akár az elektromos- vagy hővezető képesség is nagymértékben befolyásolható.

Szerkezetük szerint megkülönböztethetünk szálas, szemcsés és réteges kompozitokat. A szálas kompozitok esetében a jó szakítószilárdságú, szívós, és erős anyagok létrehozása a cél (pl. szerkezeti anyagok, sporteszközök), ahol a szál feladata, hogy csökkentse a terhelést, illetve a mátrix sérülése esetén megakadályozza annak továbbterjedését. Fontos tényező azonban, hogy a szálak milyen mennyiségben és orientációban (pl. rendezetten vagy rendezetlenül) helyezkednek el a kompozitban, hogy a mátrix mennyire tudja nedvesíteni a szálakat, valamint az erősítés szempontjából előnyös, ha a szálak nagy hosszúság/átmérő aránnyal rendelkeznek és az anyagok hőtágulási tulajdonságai közel azonosak [80, 81]. Egy másik csoport az ún. szemcsés kompozitok, melyekben a szemcsék mérete átmérőjük szerint a milliméteres és nanométeres tartományban mozog. Előállításuk elsődleges célja általában a keménység növelése (pl. csiszoló- és keménységfém megmunkáló szerszámok). Az előbbiektől eltérően a réteges kompozitok esetében az alkotók síkok mentén kapcsolódnak egymáshoz. (pl. a repülőgépek burkolóelemei), vagy az erősítő fázis rétegek formájában van jelen a mátrixban.

Munkám miatt külön ki kell emelnem a nanokompozitokat, melyekre jellemző, hogy legalább az egyik alkotójuk legalább egyik mérete a nanométeres tartományba (1-100 nm) esik, így ez a jelentős mérettartománybeli különbség sokkal nagyobb felület/térfogat arányt jelent, melynek következtében az alkotóelemek közötti határfelület legalább egy nagyságrenddel nagyobb lesz, ami azt eredményezi, hogy már kis mennyiségű nanoméretű anyag is jelentősen befolyásolja a kompozit makroszkopikus tulajdonságait [80].

2.2.2. Előállítás és felhasználás

Kompozitokat többféle módon is elő lehet állítani. A szintézis történhet a külön-külön előállított fázisok egyszerű mechanikai összekeverésével, vagy ún. „in-situ” módon is. Ez utóbbi módszer leginkább a nanokompozitok esetében elterjedt, mivel ezeknél a diszpergálendő fázis kis mérete miatt, annak a mátrixba való bekeverése és homogén eloszlása igen nehézkes.

Mivel kutatómunkám során olyan szálas anyagokat állítottam elő, melyek az ún. bevonatos nanokompozitok csoportjába tartoznak, így a továbbiakban az ezek előállításához

igen gyakran (általam is) használt impregnálásos vagy szol-gél módszert, illetve az autoklávban történő hidrotermális/szolvotermális szintézist mutatnám be részletesebben.

Az impregnálás lényegében a prekursornak a nanocsövek felületére való felvitelét (rápárlását) jelenti. Első lépésként a szintézis során használt prekuzort oldatfázisba kell vinni, majd a kompozit mátrix-anyagával – amiből általában a megfelelő oldószer segítségével előtte finom szuszpenziót kell készíteni – el kell keverni úgy, hogy minél homogénebb keveréket kapjunk. Ezután a kapott keveréket melegíteni kell, így a bepárlás során az oldószer eltávolításra kerül, miközben a prekursor megtapad a mátrix felületén [82]. A szol-gél módszer ettől annyival tér el, hogy az előállítás során két fázis van jelen (bár nem egy időben): nevéből fakadóan az első fázis a „szol”, amikor még folyadék fázisú a keverék, majd az oldószer párolgásának hatására mindez begélesedik, azaz megkapjuk a „gél” fázist, míg végül el nem távozik az összes oldószer. Ezen technikák nagy előnye, hogy az anyagok előállítása alacsony hőmérsékleten (akár szobahőmérséklet is) történhet, valamint lehetőség van organikus és inorganikus vegyületek beágyazására egyaránt.

A szolvo- vagy hidrotermális módszer szintén igen népszerű technika nanoszerkezetű anyagok előállítására. A vizes közegben (hidrotermális) vagy egyéb oldószerben (szolvotermális) kivitelezett eljárás lényege az, hogy a lejátszódó heterogén kémiai reakció 1 atm-nál nagyobb nyomáson és 25°C-nál (szobahőmérséklet) magasabb hőmérsékleten megy végbe [83]. Az eljárás során a szilárd anyagok oldódásának elősegítése, és a köztük lejátszódó reakció felgyorsítása érdekében gyakran az oldószer kritikus pontja feletti hőmérsékletet és nyomást alkalmaznak. Első lépésként általában a prekursor-anyagból (a megfelelő oldószer segítségével) oldatot készítenek, majd ezt követően egy autoklávban összekeverik a prekursor-oldatot a mátrix-anyagból készített szuszpenzióval. A lezárt autoklávot kemencébe helyezve a megfelelő hőmérsékleten lejátszódik a kompozit-szintézis. Az eljárás legfőbb előnye az, hogy jól alkalmazható a legtöbb szilárd anyagra, ugyanis elegendően nagy nyomáson és hőmérsékleten a megfelelő oldószer segítségével szinte bármely anyag oldatba vihető [84].

Felhasználhatóságukat tekintve a különböző kompozitok tökéletesen alkalmazhatóak a hétköznapi életben, pl. a járműipar, az építészet, a sport, a mezőgazdaság, a korrózióvédelem, vagy épp az egészségügy területén, míg kémiai felhasználásukat tekintve leginkább a katalízisben, a szenzorikában, és az elektronika területén van fontos szerepük.

2.2.3. Szén nanocső alapú kompozitok

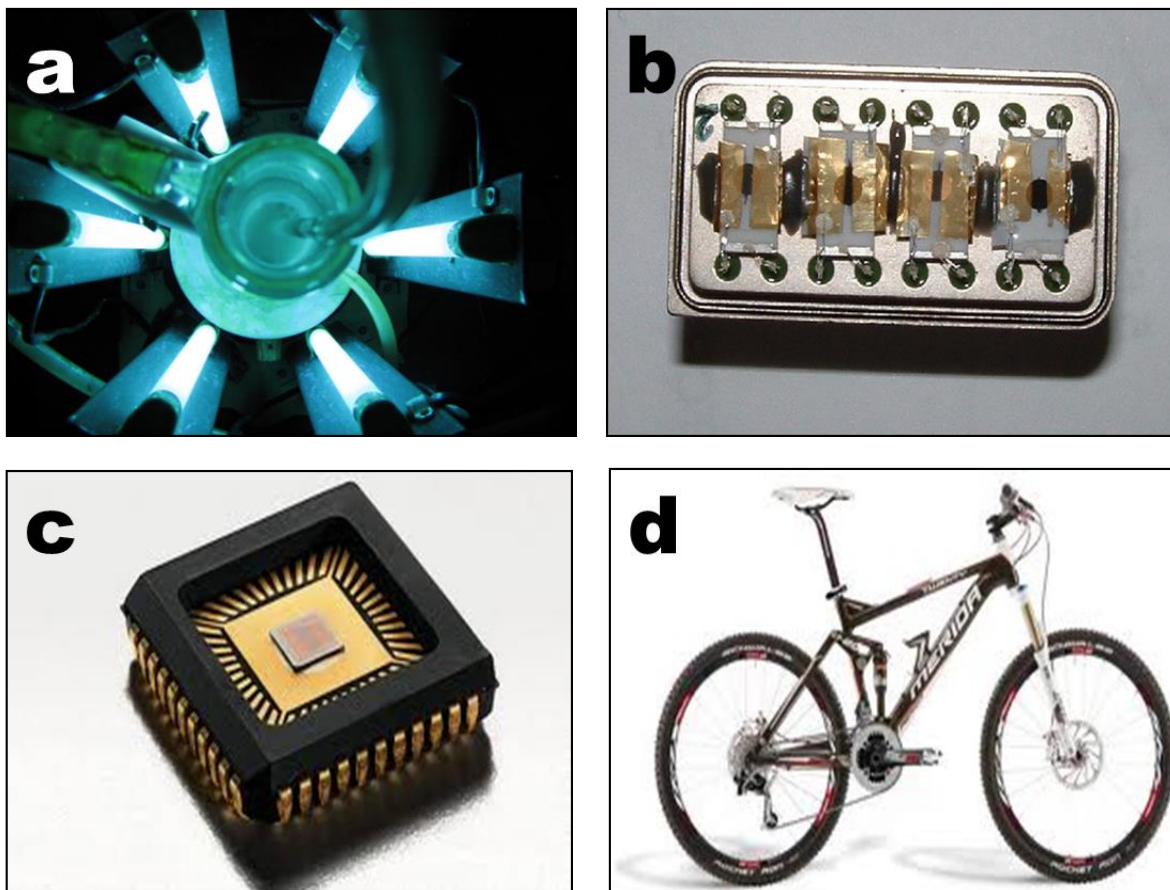
Az elmúlt években (évtizedekben) egyre több kémiai és anyagtudományi kutatás foglalkozik a szén nanocsövek, és a különböző polimerek (pl. polietilén, polipropilén, stb.), fém-oxidok (pl. ón-dioxid, cink-oxid, volfrám-trioxid stb.) vagy kerámiák (pl. alumínium-kerámiák, cirkónium-kerámiák, stb.) kombinációjával létrehozott nanokompozitok előállításával [51, 55-57, 80, 85-90]. A szén nanocsövek kiválóan alkalmazhatók diszperz részként a kompozit-szintézis során, mivel – mint ahogy azt korábban már említettem – a rugalmassági modulusuk, illetve a hosszúság/átmérő arányuk is igen kedvező, a legtöbb reakciókörülmény között inerte, valamint kémiai és mechanikailag is nagyon stabilak. Mindezek mellett speciális elektromos és optikai tulajdonságaik is kiemelkedő fontosságúak.

A 2.1.3.-as alfejezethez hasonlóan ismételten ki kell emeljem mennyire fontos, hogy a kompozitok előállítása során használt nanocsövek felületének minél tisztábbnak kell lennie, ugyanis az esetleges szennyezők – mint például a lerakódott amorf szén vagy a visszamaradt katalizátor részecskék – részben vagy teljesen meggátolhatják, hogy erős kölcsönhatás alakuljon ki a szén nanocső és a mátrix-anyag között, ezáltal nem megfelelő stabilitású terméket eredményezve.

Az előzőekben már arról is esett szó, hogy pl. a szálak nanokompozitok előállításának egyik legfontosabb kritériuma az, hogy a mátrixba ágyazott diszperz rész felülete jól nedvesíthető legyen. A szén nanocsövek esetében ez a képesség igencsak korlátozva van, felületük kevésbé nedvesíthető, emellett pedig a csövek között fellépő van der Waals kötőerők miatt előszeretettel tapadnak össze. Mindez azért lényeges, mert így például polimerbe való beágyazásuk is nehézségekbe ütközhet, ha ugyanis a csövek aggregálódnak, nem érhető el megfelelő diszperziós állapot, ezáltal nemcsak hogy nem fejtik ki erősítő hatásukat, de a polimer mechanikai tulajdonságait is előnytelenül befolyásolhatják. Ezen problémák azonban viszonylag egyszerűen kiküszöbölhetőek pl. ultrahangos kezelés (szonikálás) [91] vagy felületmódosítás [48] alkalmazásával, de a szén nanocsövek polimerekkel való kombinációját segítheti elő pl. az in situ polimerizáció is [92]. Mára már jogosan állíthatjuk, hogy a szén nanocsövek megfelelő alternatívái lehetnek a szénszálaknak polimer mátrixú (nano)kompozitok előállításakor [93].

A nedvesíthetőségi és aggregációs problémák kiküszöbölése érdekében további alternatívát jelenthet pl. egy szervesetlen réteg (általában valamilyen fém-oxid) kialakítása a nanocsövek felületén [94]. Ilyen esetekben azt mondhatjuk, hogy nanokompozitok előállításával lehetővé válik további kompozitok készítése, mindemellett pedig a szén nanocső alapú fém-oxidos nanokompozitoknak számos további felhasználási lehetősége is ismert (8.

ábra). Nagymértékben kutattak például az efféle anyagoknak a fotokatalízisben történő alkalmazási lehetőségei [56, 95-99], valamint különböző kémiai vagy biológiai szenzorokhoz való felhasználhatóságuk is [51, 55, 57, 86, 100, 101]. Azt, hogy a szintézis során milyen morfológiájú felületi réteget alakítanak ki, nagymértékben befolyásolhatja az előállított termék jövőbeli felhasználása is, mivel kialakítható akár szeparált nanorészecskékként történő borítás [97, 102], akár teljesen homogén felületi bevonat is [82, 103].



8. ábra: Példák a szén nanocső alapú kompozitok felhasználására a fotokatalízisben (a), a gázérzékelésben (b), az elektronikában (c), valamint szerkezeti anyagként (d) (Forrás: Réti B., valamint WEB)

Azokban az esetekben, amikor kerámia alapú mátrixszal kombinálják a szén nanocsöveket általában nem a mátrix szilárdságának növelése a fő cél, sokkal inkább a ridegségének csökkentése. A szén nanocsövek hidat képeznek a kerámiarészecskék között, ezáltal csökkentve a húzófeszültséget és megakadályozva egy esetleges repedés továbbterjedését a törési energia eloszlata mellett. A kerámia alapú kompozitok legfőbb előnye a nagy stabilitásuk, valamint hogy magas hőmérsékleten is kopásállóak, korrózióállóak és szívósak, mindezek mellett pedig általában kiváló biokompatibilitással is rendelkeznek, ami lehetővé teszi például ilyen kompozitok felhasználását az orvosi implantátumok

előállítására során (pl. cirkónium-kerámia alapú fogimplantátum). Az efféle kompozitok alkalmazhatóak továbbá fűtőelemekben, elektromos gyújtó rendszerekben, hővédő bevonatokban, és különböző szenzorokban is [87-89].

Mivel értekezésem témája a szervesetlen fém-oxid alapú szén nanocső nanokompozitok, így az ezekről még bővebben szót fogok ejteni a következő, 2.3.-as alfejezetben is.

2.3. Fém-oxidok

Doktori értekezésem ezen szakaszában a munkám során felhasznált fém-oxidokról nyújtanék rövid áttekintés, mely remélhetőleg segít rávilágítani arra, miért ezeket az anyagok választottuk ki a kísérleti munka megtervezése során.

2.3.1. Titán-dioxid (TiO_2)

A periódusos rendszer 22-es rendszámú eleme a titán (Ti), mely az átmeneti fémek d-mezőjének IV. B mellékcsoportjába, és annak is a 4. periódusába tartozik. Előfordulását tekintve igen gyakori (az összes elem közül a kilencedik, míg az átmeneti fémek között a második leggyakoribb) elem, leginkább ásványi ilmenit (FeTiO_3) és rutil (TiO_2) formájában található meg a természetben, elsősorban Kanadában, az USA-ban, Ausztráliában és a skandináv államokban. Oxidációs állapotait tekintve a +4-es formája preferált, ugyanakkor -1 és +4 között minden oxidációs állapotban előfordulhat. Magas olvadásponttal és hexagonális rácsszerkezettel rendelkező fénylő ezüstös színű fém, mely (a hidrogén-fluoridot leszámítva) az ásványi savakkal csak forrón, míg lúgokkal egyáltalán nem lép reakcióba [104].

A titán egyik gyakori megjelenési formája a fehér színű, vízzel nem keverhető titán-dioxid (9. ábra), melynek alapvetően 3 kristályformája ismert (az anatáz, a rutil és a brookit) attól függően, hogy a kristályszerkezetben található $[\text{TiO}_6]$ -oktaéderek miként helyezkednek el egymáshoz képest. Ezek közül termodinamikai szempontból a rombos rutil a legstabilabb (ezért is ez a leggyakoribb ásványi forma), míg a tetragonális anatáz és brookit csupán metastabil [104].

A TiO_2 ipari előállítása leggyakrabban ilmenitből történik kénsavas eljárással – melynek során kivonják az ásvány vas-tartalmát –, vagy klórral történő reakció és oxigén-plazmás kezelés során titán-tetraklorid (TiCl_4) köztiterméken keresztül. Fontos azonban megjegyezni, hogy bizonyos felhasználási területek megkövetelik a nanométeres részecskeméretű titán-dioxid előállítását, melyhez leggyakrabban a már korábban említett szol-gél szintézist alkalmazzák [83, 104, 105].

A titán-dioxid felhasználási lehetőségei igen széleskörűek: pl. előszeretettel alkalmazzák a festékiparban fehér színezőanyagként [105, 106], illetve mivel oxigénhiányos volta miatt n-típusú félvezető tulajdonsággal rendelkezik, így napelemekben való felhasználása [107] és fotokatalizátorként történő alkalmazása is jól ismert (pl. P25) [108].



9. ábra: Titán-dioxid (Forrás: globemarble.com)

Ahogy az előbb említettek alapján is látszik, a TiO_2 önmagában is „népszerű” ipari alapanyag, azonban számos kutatás foglalkozott/foglalkozik titán-dioxid alapú nanokompozitok szintézisével és felhasználási lehetőségeinek vizsgálatával. Jó példák erre, Réti és munkatársainak, valamint Baia és csoportjának munkássága, akik azt vizsgálták, hogy szén nanocsövekkel [109, 110] vagy más félvezető-oxidokkal [99] kombinálva miképp terjeszthetők ki a fotokatalitikus felhasználás lehetőségei, vagy épp Mehmood és társainak munkája, akik a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanocső kompozitok napelemekben történő felhasználását vizsgálták [111]. Ki kell azonban emelni, hogy a jövőbeli alkalmazási terület szempontjából kiemelkedően fontos, hogy milyen morfológiájú (pl. homogén felületi bevonatú [82] vagy épp nanorészecskékként [103] borított) nanokompozitokat hozunk létre, így nem meglepő, hogy sok kutatás célja ezen előállítási módszerek tanulmányozása [112].

2.3.2. Volfrám-trioxid (WO_3)

A volfrám a periódusos rendszer VI. B mellékcsoportjának (a krómcsoporthoz) a 6. periódusába tartozó fémes tércentrált kockarácssal rendelkező átmeneti fém. Rendszáma 74, vegyjele W. A d-mező elemeihez tartozó, n-típusú félvezető, melynek leggyakoribb oxidációs

állapota +6-os, de -2 és +6 között minden oxidációs állapotban előfordul. Kémiai és fizikai tulajdonságai közül kiemelkedő a hőállósága, így nem csoda, hogy a fémek között a legmagasabb, míg az összes elem között (a szén után) a második legmagasabb olvadásponttal rendelkezik. A természetben leggyakrabban scheelit (CaWO_4) és volframátok $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4]$ formájában fordul elő, fő lelőhelyei pedig Kína, Korea, Ausztria és Portugália [104].

A volfrám gyakori megjelenési formái közé tartozik még az oxigénnel alkotott sárgás színű volfrám-trioxid is (10. ábra). E fém-oxid rossz oldhatósági tulajdonságokkal rendelkezik (vízben oldhatatlan, egyedül lúgokban oldódik), és nem oxidáló sajátosságú, lévén hogy a fém égésének végterméke. Mindezek mellett magas olvadásponttal rendelkezik (1473°C), kristályszerkezete pedig hőmérsékletfüggő: -50°C és 17°C között triklin, 17°C és 330°C között monoklin, 330°C és 740°C között ortorombos, 740°C fölött pedig tetragonális rendszerben kristályosodik [104, 113]. A WO_3 színe elektronszerkezetéből adódóan széles tartományban tud változni (pl. citromsárga, narancssárga, zöld és kék színű is lehet), mely alapot biztosít bizonyos kromogén alkalmazásoknak (lásd lentebb) [104].



10. ábra: Volfrám-trioxid (Forrás: chemistry-chemists.com)

Gerand-nak és munkatársainak sikerült először volfrám-trioxidot előállítani nátrium-volframát (Na_2WO_3) volfrámsavvá alakítása (H_2WO_4), annak dehidratálása ($\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$), majd hidrotermális kezelése (hevítés $150\text{--}200^\circ\text{C}$ -on nyomásálló autoklávban) révén [114], majd a későbbiek folyamán többen, számos egyéb előállítási módszerről is beszámoltak, így WO_3 előállítható pl. volfrámfém termikus elpárologtatásával és oxidálásával, ammónium-

polivolframátok termikus oxidációjával, valamint spray-pirolízissel is volfrám-hexaklorid (WCl_6) prekursorral alkalmazva. [115-119].

A WO_3 -nak számos felhasználási lehetősége ismert. Használható fotoelektrokémiai cellákban n-típusú félvezető tulajdonsága miatt, fotokatalizátorként (mivel nem csak az UV, hanem a látható tartományban is van fényabszorpciója), valamint hatékony katalizátor sok savkatalizált reakcióban is [97, 104, 120]. A volfrám-trioxid segítségével (más félvezető-oxidokhoz hasonlóan) számos gáz jelenléte kimutatható: a felhasználásával detektáltak már ammóniát (NH_3), nitrogén-dioxidot (NO_2), kénhidrogént (H_2S), valamint vízgőzt is [57, 121-123]. Számos elemmel vagy vegyülettel (pl. titán-dioxid, vagy épp szén nanocsövek) próbálták a fém-oxidot módosítani annak érdekében, hogy a gázszenzorok szelektivitása növekedjen, míg a kimutatási tulajdonságok hőmérsékletfüggése csökkenjen [57, 98, 121-123]. Elektrokróm és fotokróm tulajdonsága miatt a felhasználásával készült felületek gyorsan elsötétíthetők, vagy szinte teljesen átlátszóvá tehetők, így jól alkalmazható pl. intelligens ablakokban vagy felvillanás-mentes visszapillantó tükrökben [104, 124].

Mind korábbi, mind jelenlegi kutatások során is többen, többféle módszerrel és kiindulási anyagok felhasználásával állítottak elő volfrám-trioxid/szén nanocső nanokompozitokat számos morfológiával és tulajdonságokkal [98] a fentebb említett felhasználási lehetőségek módosítása (pl. a gázszenzorok szenzitivitásának és szelektivitásának változtatása [57, 121-123], vagy épp katalitikus folyamatok befolyásolása [125, 126] a szén nanocsövek elektronbefogó képességének felhasználásával) és kiterjesztése (pl. izomerizációs folyamatokban való részvétel [127], vagy épp üzemanyagcellákban elektródként való felhasználás [128]) érdekében

2.3.3. Indium-oxid (In_2O_3)

A periódusos rendszer III. főcsoportjának 5. periódusába tartozó 49-es rendszámú indium (In) kémiája a csoportjába tartozó alumíniuméhoz képest igen szűk körben kutatott. A p-mező elemeihez tartozó lágy (késsel vágható), fényesen ragyogó, ezüstszerű fém, mely lapcentrált tetragonális kristályszerkezettel rendelkező n-típusú félvezető, és vegyületeiben általában a +3-as oxidációs állapotot veszi fel. A természetben viszonylag ritka, kalkofil (leginkább szulfidként előforduló) elem, mely szívesen társul egyéb fémekkel (pl. cinkkel, ólommal, vassal, vagy rézzel), így mesterségesen leginkább elektrolízissel nyerik társ-elemeinek (pl. ólom vagy cink) előállításánál keletkezett koncentrátumokból [104].

Az indium egyik amorf megjelenési formája az indium-(tri)oxid (In_2O_3), mely alapvetően vízben nem, ugyanakkor savakban jól oldódó anyag. Ettől eltérően a kristályos

indium-oxid (11. ábra) – melynek alapvetően két (egy köbös, ún. bixbit típusú és egy romboéderes, ún. korund típusú) fajtáját különböztetjük meg – már mind vízben, mind savakban oldhatatlan [104].



11. ábra: Indium-oxid (Forrás: www.indium.com)

Korábbi kutatások során már több kutatócsoport is, többféle módszerrel és különböző hőmérsékleteken állított elő In_2O_3 -kristályokat [129, 130], majd az elmúlt években egyre több kutatás célja volt a kifejezetten változatos morfológiával (és tulajdonságokkal) rendelkező kristályformák – mint pl. nanorészecskék, nanokábelek, nanocsövek, nanoszálak, nanotornyok, stb. – létrehozása [102, 131-134]. Jó példa erre Qurashi és munkatársainak munkássága, akik 800°C -on nagy sűrűségű piramisokat, 900°C -on pedig már szabályos oktaédereket állítottak elő ebből az átmenetifém-oxidból a legkülönbözőbb technikák (pl. szolvotermális eljárás, elektrokémiai deszorpció, stb.) használatával [131], vagy épp Mahalingam és munkatársainak munkája, akik széleskörűen tanulmányozták a hőkezelés hőmérsékletének hatását az indium-oxid kristályosodási folyamatára és morfológiájára [134].

Az indium-oxidnak és (szén nanocső) nanokompozitjainak számos felhasználási lehetősége ismert: egyaránt használható napelemekhez [134], biológiai- és kémiai szenzorokhoz [132], valamint a fotokatalízis területén [135]. Mindezek mellett számos mérgező gáz [pl. nitrogén-dioxid (NO_2), ózon (O_3), és szén-monoxid (CO)] kimutatására is alkalmas. Többen kutatták, és kutatják mind a mai napig, hogy milyen különbségek adód(hat)nak az indium-oxidon és az indium-oxid egyéb fém-oxidokkal [pl. ón-dioxid (SnO_2) és/vagy cink-oxid (ZnO)], vagy épp szén nanocsövekkel történő kombinációja során

létrehozott nanokompozitjain alapuló szenzorok detektálási érzékenysége és/vagy szelektivitása között [136-139].

2.3.4. Cirkónium-(di)oxid (ZrO_2)

A cirkónium (Zr) az átmenetifémek csoportjába tartozik, a periódusos rendszer IV. B mellékcsoportjának 5. periódusának 40-es rendszámú eleme, mely a d-mezőbe tartozik, és melynek leggyakoribb oxidációs állapota +4-es, de -1 és +4 között minden oxidációs állapotban előfordulhat. Bár az átmeneti fémek között a 4. leggyakoribb elem, elemi állapotban nem található meg a természetben, leggyakrabban cirkon (ZrSiO_4) és baddeleyit/cirkónia (ZrO_2) formájában bányásszák Ausztrália, a Dél-Afriai Köztársaság és az USA területein. Az elemi cirkónium ezüstfehér színű, különösen magas olvadáspontú (1855°C) és szoros illeszkedésű hexagonális fémcsőráccsal rendelkező fém, mely savállósága és alakíthatósága miatt könnyen megmunkálható anyag, bár szennyezőanyagok hatására rideggé válik. Vegyületeiben legjellemzőbbek oxidjai, karbidjai és nitridjei [104].

Ahogy az az előbb már említésre került, a cirkónium egyik leggyakoribb megjelenési formája a cirkónium-dioxid (12. ábra), egy fehér kristályos anyag, mely a hőmérséklettől függően háromféle kristályformában ismert: monoklin, tetragonális és kúbos rendszerben fordul elő, melyek között a hőmérséklet változásának függvényében képes reverzibilisen átalakulni [104].



12. ábra: Cirkónium-dioxid (cirkónia) (Forrás: www.ceraroot.com)

Korábban már arról is szó esett, hogy a stabil monoklin fázisú ZrO_2 a természetben az igen gyakori baddeleyit nevű oxidásványként található meg, melyet megtisztítva ékszerekben alkalmaznak – a gyémánt kiváltására – leginkább igen kedvező ára és kiváló mechanikai tulajdonságai (pl. nagy szívósság, jó kopásállóság, stb.) miatt, ugyanakkor kémiai ellenálló képessége és jó hőállósága (alacsony hővezető képessége) – valamint hogy élettani szempontból nem toxikus és biokompatibilis anyag – lehetőséget nyújt a cirkónia számos egyéb felhasználására is [104, 140]. Meg kell azonban jegyezni, hogy a tiszta anyag bizonyos előnytelen tulajdonságai, mint pl. a ridegsége, valamint az alacsony hőmérsékleten jellemző ún. öregedési folyamata (mely valójában egy lassú tetragonális-monoklin átalakulás) némiképp gátat szabhatnak a cirkónium-dioxid felhasználási lehetőségeinek, ezért stabilizátorok (általában valamilyen ittrium-, cézium-, magnézium-, vagy kalcium-oxid) alkalmazása válik szükségessé [140]. Mindezek alapján a cirkónia kiválóan használható kopásálló eszközökhöz, emellett előszeretettel alkalmazzák az ipari oxigénérzékelőkben és üzemanyagcellákban [140], biokompatibilitása miatt pedig egészségügyi alkalmazásai (pl. ortopédiai vagy fogorvosi implantátumként) is jelentősek [141].

A korábban említett előnytelen tulajdonságok kiküszöbölése érdekében számos kutatás témája a ZrO_2 nanokompozitjainak előállítása és vizsgálata. Ezek közül is ki kell emeljem azokat, amelyek fókuszában ennek az anyagnak szén nanocsövekkel történő kombinációja áll, mivel a már ismertetett előnyös tulajdonságaik miatt a szén nanocsövek kiváló erősítő fázisként funkcionálnak, megnövelik a cirkónia szakítószilárdságát, minimalizálják a keletkező repedések mennyiségét, és megakadályozzák azok tovaterjedését, mindezek mellett pedig növelik az anyag felületi érdességet, ami így egészségügyi alkalmazás esetén sokkal kedvezőbb összeintegrációt tesz lehetővé (könnyebben befogadja a csontszövet) [142, 143]. Fontos kiemelni, hogy 1600°C felett a cirkónium-dioxid karbidok és szén-dioxid (CO_2) keletkezése mellett redukálja a szenet, mely folyamat a nanométeres tartományban alacsonyabb hőmérsékleten is bekövetkezhet. Minél erősebb kötés alakul ki a szén nanocsövek és a cirkónium-dioxid között, annál jelentősebb lehet ez a redukálás, amely nemcsak a kerámiában okozhat repedéseket, de a szén nanocsövek szerkezetét is roncsolhatja, ezért kiemelkedően fontos az előállítás során a szinterezési körülmények körültekintő megválasztása [143]. Az orvosi alkalmazások mellett a cirkónia/szén nanocső nanokompozitok egyéb felhasználási lehetőségei is ismertek és fontosak: pl. Guo és munkatársai üzemanyagcellák katalizátorainak készítéséhez [144], Sun és csoportja etanol detektálására alkalmas kémiai szenzorok előállításához [145], míg Xiong és kollégái szén-

monoxid (CO) metánná (CH₄) történő átalakítása során alkalmazott katalizátorként [146] használtak fel ilyen típusú nanokompozitokat.

2.4. A vizsgálatok során alkalmazott technikák

2.4.1. Elektronmikroszkópia

Az elektronmikroszkópok (13. ábra) olyan speciális mikroszkópok, melyek a megfigyelendő tárgyról készült kép leképzésére és nagyítására elektronokból álló sugárnyalábot használnak. Bár a fénymikroszkópokhoz hasonlóan az elektronmikroszkópok is egy többtagú, kondenzorlencséből álló optikai rendszer segítségével fókuszálják a sugarat a vizsgálandó tárgyra – ezáltal erősen nagyított képet hoznak létre –, lényeges különbség azonban, hogy – mivel az elektronok terjedéséhez légüres térre van szükség – az elektronmikroszkópok belsejében nagy erejű vákuumteret kell létrehozni. Az olyan elektronmikroszkópai módszerek, mint például transzmissziós- és pásztázó elektronmikroszkópia, rendkívüli fontossággal és nagy információtartalommal bírnak mind a szén nanocsövek, mind a belőlük készített kompozitok jellemzése során. Segítségükkel lehetőség nyílik arra, hogy a vizsgálat alá vont anyag alakját és szerkezetét megvizsgáljuk, illetve az esetleges szennyezőanyagok (pl. amorf szén, visszamaradt katalizátorszemcsék) jelenlétét kimutassuk. Ki kell azonban emelni, hogy megfelelő mintavételezési módszer és felvétel készítési metódus szükséges ahhoz, hogy érdemben és reprezentatív módon lehessen jellemezni egy vizsgálandó mintát [147].

A transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM – **T**ransmission **E**lectron **M**icroscope) egy olyan anyagvizsgáló módszer, melynek lényege, hogy a berendezés sugárforrásából (elektronágyú) érkező elektronnyalábbal transzmissziós üzemmódban átvilágítják a mikroszemcsés- vagy vékonyréteg-mintát (<100 nm). Ezt az elektronsugár különösen nagy energiája teszi lehetővé, melyet úgy hoznak létre, hogy a katód hevítésével generált elektronokat az elektródok közé kapcsolt gyorsítófeszültség segítségével gyorsítják, és az anód felé irányítják. Mivel a rövid hullámhosszú, 50-100 keV energiájú elektronok jól fókuszálhatók, így szilárd anyagok felületének elektronoptikai leképzését teszik lehetővé. A TEM felvétel kialakulásában a szilárd test atommagjain illetve elektronjain rugalmasan szóródó és elhajló elektronoknak van jelentősége, melyeket az objektív diafragma segítségével kirekesztünk a képalkotásból, így az elektronszóró struktúrák az elektronmikroszkópban árnyékot adnak. A minta felnagyított képe nem csak közvetlenül optikailag figyelhető meg binokulárisan vagy fluoreszkáló ernyőn, hanem egy ún. CCD

(Charge-Coupled Device, töltéscsatolt eszköz) kamera segítségével monitoron is követhető, illetve rögzíthető. A kapott kép élességét az elektromágneses lencséken átfolyó áram erősségének változtatásával lehet korrigálni. Ez a vizsgálati módszer az anyag rácsszerkezetén kívül annak morfológiájáról is ad felvilágosítást. A legtöbb és legfontosabb információkat a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HR-TEM – **H**igh-**r**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscope) kaphatjuk, mellyel akár a többfalú szén nanocsöveket felépítő héjak száma is meghatározható. A transzmissziós elektronmikroszkópok felbontása (0,2-0,3 nm), és a hozzá kapcsolt technikák (pl. EDX) abszolút kimutatási határai is nagyságrendekkel jobbak (akár 10^{-20} g) – a kisebb besugárzott térfogat miatt –, mint a pásztázó elektronmikroszkópoké [147].

Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM – **S**canning **E**lectron **M**icroscope) esetében a vizsgálni kívánt mintát nem átvilágítják, hanem egy jól fókuszált elektronnyaláb segítségével a végig vákuum alatt tartott minta felületét soronként letapogatják, s a mintáról visszaérkező elektronokkal egy katódsugárcső fényintenzitását vezérlik. Az, hogy milyen típusú elektronágyút használunk (termikus vagy téremissziós), nagymértékben befolyásolja az elektronsugár energiáját. A mintán áthaladó elsődleges elektronok a mintáról részben visszaszóródnak, részben másodlagos (ún. szekunder) elektronokat generálnak a mintából. A visszaszórt elektronok a minta összetételével arányos képként jeleníthetők meg, mivel a nagyobb tömegű magok jobban visszaverik az elektronokat, ezért a képen azok világosabbnak látszanak (visszaszórt elektronkép). A mintából kilépő – 50 eV alatti energiájú – szekunder elektronok fontosak igazán a képalkotás szempontjából, mivel információt szolgáltatnak a minta domborzati viszonyairól, felszíni egyenetlenségeiről, morfológiájáról, és segítségükkel éles, nagyfelbontású képet állíthatunk elő. A keV-os energiatartományban az anyagból karakterisztikus röntgensugárzás is kilép, mely minőségi és mennyiségi információk kinyerését is lehetővé teszi (pl. EDX) [148]. A SEM-mel vizsgálandó mintának alapvetően három kritériumnak kell megfelelnie:

- elektromosan vezető (vagy azzá tehető) legyen
- vákuum-álló legyen
- ne legyen mágneses.

A pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek nagy mélységélességűek, azonban egy SEM-mel kisebb nagyítás (max. 10.000-szeres) és felbontás (max. 5 nm) érhető el, mint egy transzmissziós elektronmikroszkóppal. A műszerek leképezésben is vannak

különbségek, mivel a TEM esetében ez a fénymikroszkópban lezajló jelenséghez hasonlatos, ezzel szemben a SEM esetében hiányzik a klasszikus értelemben vett leképzés [147].



13. ábra: A vizsgálataim során használtakkal megegyező típusú TEM (a) és SEM (b)
(Forrás: www.umassmed.edu és www.caeonline.com)

2.4.2. Energiadisziperzív röntgenanalízis

Ahogy az előző alfejezetben is említettem, az elektronnyalábbal besugárzott anyagok karakterisztikus röntgensugárzást is ki fognak bocsátani. A beeső elektronsugár képes a minta atomjainak valamelyik belső elektronpályájáról egy elektront kiszorítani, és az így megüresedő elektronpályát egy külső héjről „átugró” elektron képes elfoglalni. Az eközben felszabaduló energia – vagyis a külső és a belső pályák energiáinak különbsége – röntgen-foton formájában fog kisugárzódni. Mivel egy adott atom esetében az elektronpályák kvantált energiájúak, így a kisugárzott röntgen-foton energiája és hullámhossza is az adott atomfajtára jellemző értéket vesz fel. Ezt kihasználva az elektronmikroszkópiai módszerek előnyösen kombinálhatók olyan speciális detektorokkal, melyekkel ezt a sugárzást mérve már kvalitatív és kvantitatív meghatározásra is van lehetőség [148].

Az elektron-besugárzás hatására keletkező karakterisztikus röntgensugárzást az energiája szerint felbontva megkapjuk az energiadisziperzív röntgenspektrumot. A felbontást egy speciális detektorral lehet elvégezni, melyben a becsapódó röntgen-foton elektron-lyuk párokat kelt. Egy ilyen pár keltéséhez átlagosan 3,8 eV energia szükséges, ezáltal a röntgen-foton energiája megkapható az elektron-lyuk párok megszámlálásával. Az egyes elemek relatív koncentrációját a hozzájuk tartozó spektrumterületek arányaiból lehet kiszámolni a

szükséges korrekciós faktorok (a rendszám, valamint az abszorpció és a fluoreszcencia miatt) figyelembe vétele mellett [148].

Az energiadiszperzív röntgenanalízis (EDX – **E**nergy **D**ispersive **X**-ray Analysis) legnagyobb előnye az, hogy segítségével meghatározhatjuk a minta egy tetszőlegesen kiválasztott területének, vagy akár egyetlen pontjának is az összetételét. Ez a lokális analízis egyedülállóvá teszi a többi analitikai módszerhez képest, mert nem csak átlagos összetételt mérhetünk vele, hanem az egyes helyi feldúsulásokat is kimutathatjuk. A módszer hátránya viszont, hogy kis tömegszámú elemek [pl. lítium (Li), bór (B), berillium (Be)] kimutatásához nem alkalmazható [148].

2.4.3. Röntgendiffrakció

A röntgensugarak olyan elektromágneses hullámok, melyek energiája jellemzően a 100 eV-tól 100 keV-ig terjedő tartományba esik. Ezek a hullámok képesek néhány száz mikrométer vastagon is a vizsgálandó mintába hatolni, így segítségükkel a tömbfázisra vonatkozóan kaphatunk információt. A diffrakciós vizsgálatokhoz csak a rövid (100 pm-es) hullámhossztartományba eső ún. „kemény” röntgensugarakat használják, melyek elsősorban az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba. A röntgenszóródás során a sugárzásból származó fotonok ütköznek az atom elektronjaival, és emiatt eltérülnek eredeti irányuktól. Ennek eredményeként az atom elektronfelhője úgy viselkedik, mint egy másodlagos sugárforrás, mely a tér minden irányába sugározza a röntgen-fotonokat, miközben köztük interferencia léphet fel. Ha a sugarak nem veszítenek az energiájukból, akkor rugalmas (Thompson) szóródásról, ha viszont veszítenek – mert egy részét az elektron felveszi –, akkor rugalmatlan (Compton) szóródásról beszélünk [149].

Ha az atomok szabályos elrendeződésűek, és az ismétlődő egységek mérete azonos nagyságrendbe esik a besugárzott röntgensugárzás hullámhosszával, akkor az erősítő interferenciának megfelelő sugárzást úgy észleljük, mintha az adott sugár megfelelő szöggel diffrakciót szenvedett volna. Reflexiót akkor észlelünk, ha a hozzá tartozó Θ szög eleget tesz a Bragg-egyenletnek:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$

n = reflexióknak megfelelő egész szám

λ = sugárzás hullámhossza

d = rétegtávolság

Θ = beesési szög

A röntgendiffrakciós módszer (XRD – **X-ray Diffraction**), valamint a röntgen kristallográf több paraméter (pl. kristályossági fok, részecskeméret, rétegtávolságok) meghatározására, illetve kvalitatív analízis elvégzésére is alkalmas [149].

2.4.4. Raman-mikroszkópia

A Raman jelenség lényege, hogy egy adott frekvenciájú monokromatikus (általában látható) fénnel besugárzott mintán a fotonok egy része rugalmatlan ütközéssel és hullámhosszváltozással szóródik, és ezt a diffúz fényt – melyet a beeső fény irányára merőlegesen mérünk – frekvencia komponenseire tudjuk bontani. Az anyagok Raman-aktivitásának a feltétele, hogy polarizálhatóságuk megváltozzon a besugárzó fény hatására [150].

A Raman-mikroszkópia konfokális (azonos gyújtópontokkal bíró) elrendezése miatt tökéletesen alkalmas a különböző mélységekben levő anyagrétegek színeképének elkészítésére. Mint említettem, a méréshez monokromatikus fény szükséges, ezért kedvező tulajdonságaik miatt – mint pl. a nagy intenzitás vagy a keskeny spektrális szélesség – leginkább lézereket használnak fényforrásként. A Raman-mikroszkóp (14. ábra) további főbb egységei közé tartozik még a mintatér optika, a monokromátor, a detektor, az erősítő elektronika, valamint a regisztráló egység is. A műszer működése során a fény a mikroszkópon keresztül fókuszálódik a mintára, ott szóródik, majd egy optikai rácstra kerül, mely a spektrumot egy CCD kamerára vetíti, amely ezután egy monitoron keresztül nyomon követhető, illetve rögzíthető [150].



14. ábra: A Raman-analízis során használttal megegyező típusú mikroszkóp
(Forrás: www.thermofisher.com)

A konfokális Raman-mikroszkópia nagy előnye, hogy olyan esetekben is részletgazdag molekuláris képet szolgáltat, mikor a hagyományos optikai mikroszkópokkal már nem lehet kontrasztos felvételt készíteni, valamint hogy a fluoreszcens mikroszkópiai eljárásokkal szemben itt nincs szükség fluoreszcens jelölőkre, mivel a mérés során a műszer pixelről pixelre veszi fel a Raman spektrumot, ezáltal pedig a hullámszámtól függő felbontást kapunk. Mindezek mellett ez a módszer nem igényel különösebb minta-előkészítést, roncsolásmentes mérési technika, és nem csak szilárd, de gáz és folyékony halmazállapotú anyagok vizsgálatára is alkalmas [150].

2.4.5. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia (IR – **I**nfrared **S**pectroscopy) egy olyan abszorpción alapuló mérési módszer, mely az anyag szimmetria megfontolások szerinti IR aktív rezgési átmeneteinek vizsgálatára szolgál. A mintát széles és folyamatos spektrumú infravörös fénnel kell megvilágítani, majd az átengedett (transzmittált) vagy visszavert (reflektált) fény spektrumát kell detektálni. Az így kapott színeképből hiányozni fognak azok a hullámhosszak melyekhez a megfelelő IR aktív (gerjesztett) rezgési átmenetek tartoznak. A Fourier-transzformált infravörös spektroszkópia (FT-IR – **F**ourier **T**ransformed **I**nfrared **S**pectroscopy) elnevezés arra utal, hogy a mérés során nyert nyers adatok valódi spektrummá alakításához Fourier-transzformáció elvégzése szükséges [150].

Fontos megjegyezni, hogy szilárd anyagok vizsgálata során rendkívül hasznos lehet a gyengített teljes reflexió (ATR – **A**ttenuated **T**otal **R**eflectance) módszer használata. Ennek lényege, hogy a vizsgálandó mintára egy nagy törésmutatóval rendelkező egykristályt (általában gyémántot) szorítunk, és az infravörös fényt ennek túloldalára vezetjük be. A kristály optikai tulajdonságaiból adódóan a besugárzott fény a mintával érintkező kristálylapokon teljes reflexiót szenved el, miközben nem lép ki a kristályból, emellett pedig a minta rezgési átmenetei a reflexiót modulálják, így a kristályból kivezetett fény színeképe már a vizsgálandó anyagra jellemző rezgési átmenetek hatását is tükrözi. Az ATR nagy előnye (a Raman-mikroszkóphoz hasonlóan), hogy semmilyen minta-előkészítést nem igényel, így a tradicionálisabb transzmissziós és reflexiós technikákkal nem vizsgálható minták (pl. üveghordozós minták, vékonyrétegek, stb.) mérésére is alkalmas lehet [150].

2.4.6. Termogravimetria

Ennek a technikának a segítségével megkaphatjuk a vizsgálandó minta – hő hatására bekövetkező – minőségére és átalakulására jellemző, tömegváltozással járó folyamatok

kezdeti, illetve végső hőmérsékletét. A módszer alapja, hogy a minta tömegének változását mérjük (meghatározott hőmérsékleti program szerint) az idő függvényében. A vizsgált tulajdonság megváltozása rendszerint szűk hőmérséklettartományban, az anyagi minőségre jellemző hőmérsékleten indul meg [151].

A termogravimetriás mérés (TG - **T**hermogravimetry) során az analitikai mérleg karjával összekötött mintatartóba – mely egy elektromosan fűthető kemencében helyezkedik el – kerül a vizsgálandó minta, majd a mintatartó tégelyt úgy hevítik fel, hogy a minta hőmérséklete időben egységesen emelkedjen. A vizsgálat során a meghatározás céljától függően többféle gázatmoszféra is alkalmazható (pl. nitrogén, oxigén, levegő, stb.). A készülék egyidejűleg méri a hőmérsékletet (T), a tömegváltozást (TG), a tömegváltozás sebességét (DTG – **D**ifferential **T**hermogravimetry), valamint a hőtartalom-változás különbségét (DTA – **D**ifferential **T**hermal **A**nalysis), így egyetlen méréssel több, az adott anyagra jellemző információ is nyerhető [151].

2.4.7. Fajlagos felület meghatározás

Szilárd halmazállapotú anyagok tömegegységre vonatkoztatott (fajlagos) felületének meghatározása többféle módszerrel is lehetséges, melyek általában tömeg vagy térfogat mérésére vezethetőek vissza. Ezen módszerek alapja, hogy a vizsgálni kívánt anyag felületére, ismert felületigényű, de nem specifikusan kötődő anyagot adszorbeáltatunk, így a fajlagos felület meghatározását célzó módszerek mindegyikének első lépése a vizsgálandó mintán már adszorbeált anyagok eltávolítása, vagyis azok deszorpciója. Ez általában vákuumos hőkezelés segítségével történik, amivel így az adszorpciós kötőhelyek fogadóképessé tehetők. Ezt a lépést követi a felület meghatározás alapjául szolgáló izoterma rögzítése, mely volumetriás eljárást alkalmazva azt jelenti, hogy meghatározott mennyiségű adszorptívumot (a felületen megkötődő anyagot) adunk a vizsgált mintához, és mérjük az adszorpciós/deszorpciós egyensúly beállta utáni nyomáscsökkenést. A szilárd adszorbens és az adszorptívum anyagi minősége alapján különböző alakú izotermák nyerhetők (pl. BET), melyek információt szolgáltatnak a két anyag közti kölcsönhatások erősségére, a vizsgált adszorbens felületének nagyságára, valamint annak (pórus)szerkezetére (pórusméret-eloszlására) vonatkozóan. Adszorptívumként általában nitrogént (ritkábban valamilyen nemesgázt, pl. argont vagy kriptont) alkalmaznak [152].

3. Célkitűzés

A Prof. Dr. Hernádi Klára által vezetett Alkalmazott Nanocső Technológia kutatócsoport tagjai az elmúlt évtizedekben már többféle fém-oxidnak (pl. SnO_2 , Al_2O_3 , ZnO) a szén nanocsövek felületére való felvitelével foglalkoztak, valamint az előállított nanokompozitoknak a fotokatalízis, a gázdetektálás, vagy egyéb felhasználási területen való alkalmazhatóságát is vizsgálták. A korábbi eredmények alapján kijelenthető, hogy a szervesetlen fém-oxid alapú szén nanocső nanokompozitok előállítása hasonló séma alapján történhet, ám az előállítani kívánt fém-oxidok eltérő kémiája miatt minden kompozit esetén önálló eljárás kidolgozása szükséges. Az alkalmazott fém-oxidtól függően a különböző előállítási paramétereknek jelentős hatása van a keletkezett kompozit szerkezetére, így doktori disszertációmban – a teljesség igénye nélkül – igyekszem rávilágítani számos ilyen, kiemelten fontos szintézis-paraméterre. Ki kell emeljem, hogy minden bemutatott kompozit anyag esetében több paraméter hatását is vizsgáltam, ám területi okok miatt e dolgozat keretein belül csupán az adott rendszerben az elővizsgálatok alapján legmeghatározóbbnak ítélt paraméter segítségével illusztrálom annak fontosságát.

Céljaim között szerepelt, hogy $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitokat állítsak elő az impregnálás módszerével, ezen belül tanulmányozni kívántam a különböző méretű oldalláncokkal rendelkező szerves prekursorok alkoxi-csoportjainak mérete és a szintézis során lejátszódó hidrolízis sebessége közötti összefüggést, és annak hatását az előállított nanokompozitok fotokatalitikus aktivitására.

Célul tűztem ki annak tanulmányozását, hogy miként állíthatók elő WO_3/MWCNT kompozit anyagok különböző impregnálási módszerek segítségével és eltérő oldószeres körülmények között, valamint hogy milyen hatással lehet a hőkezelés hőmérsékletének kismértékű változtatása az előállított nanokompozitok szerkezetére.

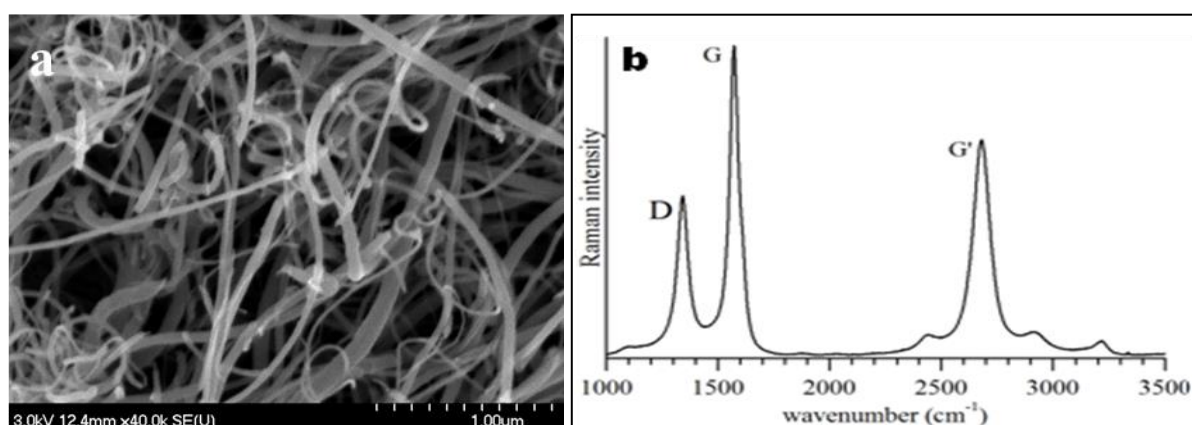
Doktori munkám során kiemelt feladat volt azt is, hogy a különböző kalcinálási hőmérsékletek és idők alkalmazásával miként állíthatók elő különböző szerkezettel és kristályformával rendelkező indium-tartalmú nanokompozitok, valamint hogy a szintézis során kialakul-e kémiai kapcsolat is a kompozit anyagok alkotóelemei között.

Mindezek mellett több különböző szintézis módszer kipróbálásával vizsgálni kívántam, hogy mely technika a legalkalmasabb $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításához fogorvosi implantátumok erősítőanyagaként történő felhasználása céljából.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

A kompozit minták előállítása során felhasznált többfalú szén nanocsöveket (15. ábra; a) a kutatócsoport nemzetközi kapcsolatai révén az École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) bocsátotta rendelkezésemre. A MWCNT-ket CCVD eljárással, forgó csökemencében állították elő nitrogén áramban, 720°C-on. A szintézis során szénforrásként acetilént, katalizátorként pedig CaCO_3 hordozón rögzített Fe/Co-ot használtak. A CaCO_3 hordozó fontossága abban rejlik, hogy nagymértékben növeli a többfalú szén nanocsövek szelektív képződését az amorf szénformák, illetve a szénnel borított katalizátorszemcsék képződésével szemben [35, 153]. A kapott termékből a szennyező hordozóanyagot, illetve katalizátorszemcséket egy lépésben, ásványi savas kezelés segítségével távolítottam el. Elsőként a szén nanocső terméket 1 órán át 10%-os sósavban (HCl) – egy mágneses keverő segítségével – kevertettem, majd vízsugárszivattyú segítségével szűrtem, és hígított HCl-oldattal át-, desztillált vízzel pedig pH-semlegesre mostam. A tisztított MWCNT átmérője átlagosan 20-60 nm közé esett, míg átlagos hosszúságuk a néhány száz nanométertől a néhány mikrométerig terjedt [35, 153]. A Raman-spektrum jól használható – fő csúcsainak (D, G, és G') aránya alapján – a termék összetételének jellemzésére (15. ábra; b). Az előállított termék fémtartalmát korábban már svájci partnereink egy ICP-MS analízis segítségével ellenőrizték [154]. A csúcsintenzitások, és a tömegspektrometriás vizsgálat alapján megállapítható, hogy a munkánk során használt MWCNT-k nagyon jó minőségűek voltak.



15. ábra: Az előállítás során használt, tisztított MWCNT SEM felvétele (a) és Raman-spektruma (b) (Forrás: saját felvétel és [35, 153])

A nanokompozit minták előállítása során felhasznált egyéb anyagokat (pl. prekursorokat, oldószereket, stb.) az *I. táblázatban* foglaltam össze. A feltüntetett anyagok mindegyike megfelelő tisztaságú volt, mindenféle további kezelés nélkül használtuk fel őket.

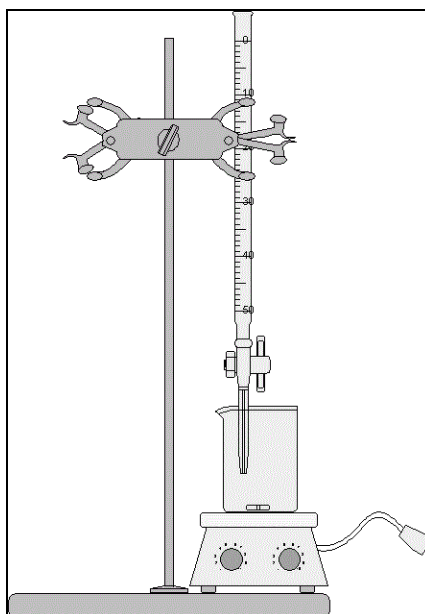
I. táblázat: Kísérleteim során felhasznált anyagok listája

		Megnevezés	Tisztaság	Gyártó
TiO ₂ /MWCNT nanokompozitok	Prekursor	Titán-(IV)-etoxid [Ti(OC ₂ H ₅) ₄]	99,9%	Sigma-Aldrich Kft.
		Titán-(IV)-izopropoxid [Ti(OC ₃ H ₇) ₄]	99,9%	Sigma-Aldrich Kft.
		Titán-(IV)-butoxid [Ti(OC ₄ H ₉) ₄]	99,9%	Sigma-Aldrich Kft.
	Oldószer	Abszolút etanol (EtOH) [C ₂ H ₅ OH]	99,99%	Molar Chemicals Kft.
WO ₃ /MWCNT nanokompozitok	Prekursor	Volfrám-(VI)-hexaklorid [WCl ₆]	99,9%	Sigma-Aldrich Kft.
	Oldószer	Abszolút etanol (EtOH) [C ₂ H ₅ OH]	99,99%	Molar Chemicals Kft.
		Izopropil-alkohol (IPA) [C ₃ H ₇ OH]	≥ 99,7%	Sigma-Aldrich Kft.
		Aceton [C ₃ H ₆ O]	≥ 99,9%	Sigma-Aldrich Kft.
	pH szabályozó	Ammónia-oldat (25%) [NH ₄ OH]	-	Sigma-Aldrich Kft.
In ₂ O ₃ /MWCNT nanokompozitok	Prekursor	Indium-(III)-triklorid [InCl ₃]	99,9%	Sigma-Aldrich Kft.
	Oldószer	Desztillált víz [H ₂ O]	-	SZTE AKKT
ZrO ₂ /MWCNT nanokompozitok	Prekursor	Cirkónium-(IV)-propoxid [Zr(OC ₃ H ₇) ₄] – 70 m/m%	-	Sigma-Aldrich Kft.
	Oldószer	Izopropil-alkohol (IPA) [C ₃ H ₇ OH]	≥ 99,7%	Sigma-Aldrich Kft.

4.2. Kompozit minták előállítása

4.2.1. TiO_2 /MWCNT nanokompozitok előállítása

A titán-dioxid tartalmú szén nanocső nanokompozit mintákat egy lassú hidrolízissel kombinált impregnációs módszer (16. ábra) segítségével állítottuk elő, mely során többfalú szén nanocsöveket használtunk alapanyagként, különböző titán tartalmú alkoxi-vegyületeket (titán-(IV)-etoxid $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]$, titán-(IV)-izopropoxid $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$, titán-(IV)-butoxid $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$) pedig prekursorként. Első lépésben 50 mg MWCNT-hez 100 cm^3 abszolút etanolt (EtOH) adtunk, majd ultrahangos szonikálás segítségével 45 perc alatt finom szuszpenziót készítettünk belőlük. Ezt követően a végtermék tervezett tömegaránya (10:1 – TiO_2 /MWCNT) alapján kiszámolt mennyiségű folyékony prekursor-anyagokat inert argon-atmoszféra alatt cseppenként az elkészített szuszpenziókhöz adagoltuk, majd a keverékeket egy-egy mágneses keverő segítségével – a tökéletes oldódás érdekében – 1 órán át kevertettük. Ezután a mintákat eltávolítottuk az argon-atmoszféra alól és 1 héten keresztül szabad levegőn állni hagytuk őket, mely idő alatt lezajlott a prekursor-anyagok lassú hidrolízise a levegő nedvességtartalmának felhasználásával. A folyamat következő lépéseként a mintákat PVDF membránon (pórusméret = $0,10 \mu\text{m}$; átmérő = 47 mm) átszűrtük, EtOH-lal mostuk, majd 24 órán át szárítószekrényben 90°C -on szárítottuk. A teljes oldószer mennyiség elpárolgása után szürkés porszerű terméket kaptunk mindhárom prekursor alkalmazása esetén, mely porokat külön-külön hőkezeltük 3 órán át 400°C -on [103, 112].



16. ábra: Az impregnálás sematikus ábrázolása

4.2.2. WO_3 /MWCNT nanokompozitok előállítása

A volfrám-tartalmú kompozit minták előállítása során két különböző impregnációs módszert alkalmaztunk: egy „egyszerű” és egy kicsapatással kombinált impregnációs technikát. Ez utóbbi abban tért el a korábban a 2.2.2.-es alfejezetben már ismertetett impregnálás folyamatától, hogy a szintézis során a prekursor-oldat és a szén nanocső szuszpenzió elegyítése után, de még az oldószer elpárologtatása előtt 25%-os ammónia oldatot adagoltunk a rendszerhez, melynek hatására bizonyos esetekben fehér színű csapadék vált ki. Feltételezésünk szerint ez az anyag valamilyen ammónium-volframát vegyület (pl. ammónium-paravolframát), amely a bepárlás során (17. ábra) megtapad a szén nanocsövek felületén, majd a hőkezelés folyamán volfrám-trioxiddá bomlik [113], így alakítva ki a fém-oxid réteget a csövek felületén [4, 98].



17. ábra: A bepárlás folyamata impregnálás esetén

A szintézisek során alapanyagként többfalú szén nanocsöveket, prekursorként volfrám-(VI)-hexakloridot (WCl_6) használtunk, oldószerként pedig több különböző vegyületet (abszolút etanol, izopropil-alkohol, aceton) is kipróbáltunk mindkét módszer esetében. A kész kompozit termékre megállapított tömegarány 15:1 (WO_3 :MWCNT) volt. Első lépésként minden esetben egy híg szuszpenziót készítettünk 20 mg szén nanocső és a megfelelő oldószer 40 cm^3 -ének felhasználásával, 45 perces ultrahangos szonikálás segítségével. Eközben a kiszámolt mennyiségű prekursor feloldottuk az oldószer 20 cm^3 -ében, majd az oldatot a tökéletes oldódás érdekében 30 percig egy mágneses keverő segítségével kevertettük. Ezután a kész oldatot a szén nanocső szuszpenzióhoz egy buretta segítségével

cseppenként hozzáadagoltuk. A szintézis ezen pontján adtunk hozzá 4 cm^3 25%-os ammónia-oldatot az azonos oldószerrel készült minták egyikéhez, aminek eredményeként az etanol és acetone esetében fehér csapadék vált ki, míg az izopropil-alkohol (IPA) esetében nem volt tapasztalható kicsapódás. Ezt követően az oldószer fajtájától függően különböző hőmérsékleten (acetone $\rightarrow 45^\circ\text{C}$, etanol $\rightarrow 65^\circ\text{C}$, izopropil-alkohol $\rightarrow 75^\circ\text{C}$) bepároltuk a mintákat egy-egy fűthető mágneses keverő segítségével (17. ábra). Az oldószer mennyiség teljes elpárolgása után eltérő színű, porszerű termékeket kaptunk, amiket ezután szárítószekrényben az oldószer fajtájától függően különböző hőmérsékleten (acetone $\rightarrow 55^\circ\text{C}$, etanol $\rightarrow 75^\circ\text{C}$, izopropil-alkohol $\rightarrow 85^\circ\text{C}$) szárítottunk 24 órán keresztül. A folyamat lezárásaként az egyszerű impregnálással készült mintákat statikus kemencében, 450°C -on és levegőben, a kicsapattal készült mintákat pedig csökemencében, 700°C -on és nitrogén atmoszférában hőkezeltük 3 órán át. A nitrogén atmoszféra használatát az ez szükségesé, hogy levegő jelenlétében a szén nanocsövek 500°C környékén elkezdjenek égni [4, 98].

Mint az majd az eredmények későbbi ismeretében ki fog derülni, a legjobb eredményt az acetone felhasználásával történő egyszerű impregnációs módszerrel sikerült elérni, így ezzel a technikával három további mintát is készítettünk, melyeket három különböző hőmérsékleten (400°C , 450°C és 500°C) hőkezeltünk, mivel arra is kíváncsiak voltunk, hogy a legjobbnak talált oldószer esetében a hőmérséklet változtatása milyen hatással van a kompozit anyagok kialakulására [4, 98].

4.2.3. In_2O_3 /MWCNT nanokompozitok előállítása

E kompozit mintákat egy egyszerű impregnációs módszer (16. ábra) segítségével állítottuk elő, mely során többfalú szén nanocsöveket használtunk kiindulási anyagként, indium-(II)-trikloridot (InCl_3) pedig prekursorként. Hasonlóan a többi nanokompozit készítéséhez, először 100 mg MWCNT-hez 150 cm^3 desztillált vizet adtunk, majd ultrahangos szonikálás segítségével 45 perc alatt finom szuszpenziót készítettünk belőlük. Eközben a tervezett tömegarányhoz (4:1 – In_2O_3 :MWCNT) szükséges mennyiségű prekursor 20 cm^3 desztillált vízben feloldottuk, majd az oldatot egy mágneses keverő segítségével további fél órán át kevertettük. Ezután a kész szén nanocső szuszpenzióhoz – folyamatos kevertetés mellett – mintegy 30 perc alatt egy buretta segítségével cseppenként hozzáadagoltuk a prekursor-oldatot, majd a keveréket egy fűthető mágneses keverőn 90°C -on bepároltuk. A teljes oldószer mennyiség elpárolgása után egy fekete porszerű terméket kaptunk, melyet további 24 órán át szárítószekrényben 110°C -on szárítottunk. Ezt követően a kiszáritott mintát három egyenlő részletre osztottuk, és az egyes részleteket külön-külön hőkezeltük 3 órán át, 3

különböző hőmérsékleten: 300°C, 350°C, és 400°C-on. Az átfogó vizsgálatok elvégzése, és az összehasonlíthatóság érdekében referenciaanyagokat [indium-oxikloridot (InOCl) és indium-oxidot (In_2O_3)] is készítettünk [102].

4.2.4. ZrO_2 /MWCNT nanokompozitok előállítása

Cirkónium-tartalmú kompozitok készítésénél többféle előállítási módszert alkalmaztunk, azonban minden esetben 50 mg szén nanocsőből indultunk ki, amit minden minta esetében 100 cm³ izopropil-alkoholban szuszpendáltuk. A szonikálás ideje alatt előkészítettük az alkalmazott tömegaránytól (4:1 – ZrO_2 :MWCNT) függően kiszámított mennyiségű prekuzort (cirkónium-(IV)-propoxid) tartalmazó oldatokat, majd ezeket a szintézis módszertől függően különböző módokon adtuk hozzá a nanocsöveket tartalmazó szuszpenzióhoz [5].

Az egyik alkalmazott technika egy gyors hidrolízissel kombinált impregnálás volt, melynek két módosulatát is használtuk: az egyik esetben lassan, cseppenként adagoltuk a prekuzor-oldatot a MWCNT-szuszpenzióhoz, míg a másik módszernél simán összeöntöttük őket. Az első esetben a keveréket 10 perc kevertetés után 80°C-on bepároltuk, míg a másik impregnációs módszernél a szén nanocső szuszpenzió és a prekuzor oldat keverékét levegőtől Parafilm[®] elzárva 1 napig kevertettük, ezt követően pedig az előző módszernél ismertetett módon bepároltuk [5].

A fentebb ismertetett technikákat továbbgondolva alkalmaztunk lassú hidrolízist is. Ennél az eljárásnál a szén nanocső szuszpenziót argon-atmoszféra alatt kevertettük, majd további oldószer adagolása nélkül hozzáadtuk a szükséges mennyiségű prekuzort. További 1 órán át történő kevertetés után a mintát eltávolítottuk az inert atmoszférából, és 1 héten keresztül szabad levegőn állni hagytuk, mely idő alatt lezajlott a prekuzor-anyag lassú hidrolízise (a levegő nedvességtartalmának felhasználásával) és az oldószer elpárolgása [5].

Utolsó módszerként egy szolvotermális technikát is alkalmaztunk, mely esetben a prekuzort közvetlenül a szuszpenzióhoz adagoltuk, majd a keveréket 1 órán át szobahőmérsékleten kevertettük. Ezt követően a keveréket teflon betétes acél autoklávba öntöttük, és 24 órára szárítószekrénybe helyeztük 180°C-on (az autoklávok töltöttsége 50% körüli volt). 24 óra elteltével leszűrtük és kiszárítottuk a mintát [5].

Minden előállítási módszer záró lépéseként hőkezeltük az előállított mintákat, 3 órán keresztül 400°C-on, mely hőmérsékletet szakirodalmi adatok alapján választottuk, mivel korábbi DTG analízisek során megállapították, hogy ez a hőmérséklet már elég a kristályos fázis megjelenéséhez (ami jellemzően tetragonális cirkónia) [5].

4.3. Kompozit anyagok jellemzése

Az előállítások során kapott kompozit termékeket több műszer és módszer segítségével is vizsgáltuk: transzmissziós- és pásztázó elektronmikroszkóppal, röntgenkrisztallográffal, illetve Raman-mikroszkóppal, valamint végeztünk energiadiszperzív röntgenanalízist, termogravimetriás és spektroszkópiás vizsgálatokat, valamint fajlagos felület meghatározásokat is.

A szén nanocsövek felületén kialakult szervetlen fedőrétegeket egy Philips CM 10 (100 keV) típusú TEM-mel, valamint egy FEI Tecnai G² 20 X-TWIN (200 keV) típusú HR-TEM-el tanulmányoztuk, mely vizsgálatok során a minták előkészítésekor a „felcseppentés” módszerét alkalmaztuk. Ennek a lényege, hogy a porszerű minták egy kis részletét 1,25 cm³ (az előállításnál is használt) oldószerben szuszpendáltuk, majd ebből 2-3 cseppet egy CF 200 típusú, ragasztóanyagot tartalmazó hártyával bevont réz-gridre („rézrostélyra”) cseppentettünk Pasteur-pipetta segítségével. A felvételek elemzéséhez és konvertálásához az ImageJ és a Soft Imaging Viewer programokat használtuk.

A SEM-analízist a volfrám-, indium- és cirkónium-tartalmú kompozitok esetében egy Hitachi S-4700 Type II FE-SEM típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével végeztük, melynek hűtött téremissziós ágyúja az 5-15 keV-os tartományban képes működni. Ezzel szemben, mivel a titán-tartalmú nanokompozitok egy görög-magyar nemzetközi együttműködés keretein belül lettek kifejlesztve, így ezeknek az anyagoknak az elemzéséhez – a kooperáció ideje alatti görögországi tartózkodásom idején – egy Zeiss SUPRA 35VP pásztázó elektronmikroszkópot alkalmaztunk Christos Tsakiroglou-val és csoportjával a FORTH/ICE-HT kutatóintézetben.

Az EDX analízishez szintén a Hitachi S-4700 Type II FE-SEM típusú pásztázó elektronmikroszkópot használtuk, kiegészítve egy Röntec XFlash Detector 3001 SDD típusú detektorfej alkalmazásával. A vizsgálatok elvégzése során alumínium mintatartóra ragasztott vezető „carbon-tape”-et használtunk mintahordozóként, az elektromosan kevésbé vezető mintákra pedig néhány nanométeres arany-palládium réteget párologtattunk argon atmoszférában, 60 másodperces időtartamban, 18 mA plazmaárammal, NanoQuorum SC7620 sputter coater készülékkel.

Az előállított nanokompozitok kristályszerkezetének vizsgálatát egy – a detektáláshoz karakterisztikus röntgensugárzást ($\text{CuK}\alpha \rightarrow \lambda = 0,15418 \text{ nm}$) felhasználó – Rigaku Miniflex-II Diffractometer típusú krisztallográffal végeztük. A szén nanocsövek felületén kialakult szervetlen réteg(ek) átlagos vastagságát, valamint a létrejött részecskék átlagos méretét a

mérés során kapott diffraktogramok felhasználásával és a Scherrer-formula segítségével is kiszámoltuk:

$$D = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \Theta)$$

D = átlagos részecskeátmérő

K = részecskealakra jellemző állandó

λ = sugárzás hullámhossza

β = adott csúcs instrumentális szélesedéssel korrigált félértékszélessége

Θ = beesési szög

A Raman-spektrumok felvételét egy 532 nm-es hullámhosszúságú (5 mW) lézerrel felszerelt Thermo Scientific DXR mikroszkóppal végeztük. A mérések során alkalmazott optikai rács felbontása 4 cm^{-1} volt.

A termogravimetriás vizsgálatok egy NETZSCH STA 409 PC készülékben történtek oxigén atmoszférában $25\text{-}800^\circ\text{C}$ között, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ -es felfűtési, és $40 \text{ mL}/\text{perc}$ -es áramlási sebesség használatával.

Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatokat Bio-Rad Digilab FTS65A/896 FT-IR spektrométerrel végeztük a $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ tartományban 4 cm^{-1} optikai felbontás mellett. A mérésekhez használt ATR egység Harrick's Meridian típusú volt, a spektrumokat pedig Win IR Pro V.3.3 (Bio-Rad Digilab Division) szoftver használatával vettük fel. A kapott eredményeket GRAMS/AI v.7.0 (Thermo Galactic) szoftver alkalmazásával elemeztük.

A kompozit anyagok fajlagos felületét egy Micromeritics Gemini BET típusú és egy BELCAT-A típusú gázadszorpciós analizátorral határoztuk meg a $-196,15^\circ\text{C}$ -on (77 K -en) adszorbeált nitrogén mennyiségének mérésével. A mintákat a mérés előtt 30 percig 180°C -on, hélium atmoszférában, $50 \text{ cm}^3/\text{perc}$ áramlási sebesség mellett kezeltük elő. A fajlagos felületek kiszámítása BET-módszer szerint történt.

5. Eredmények

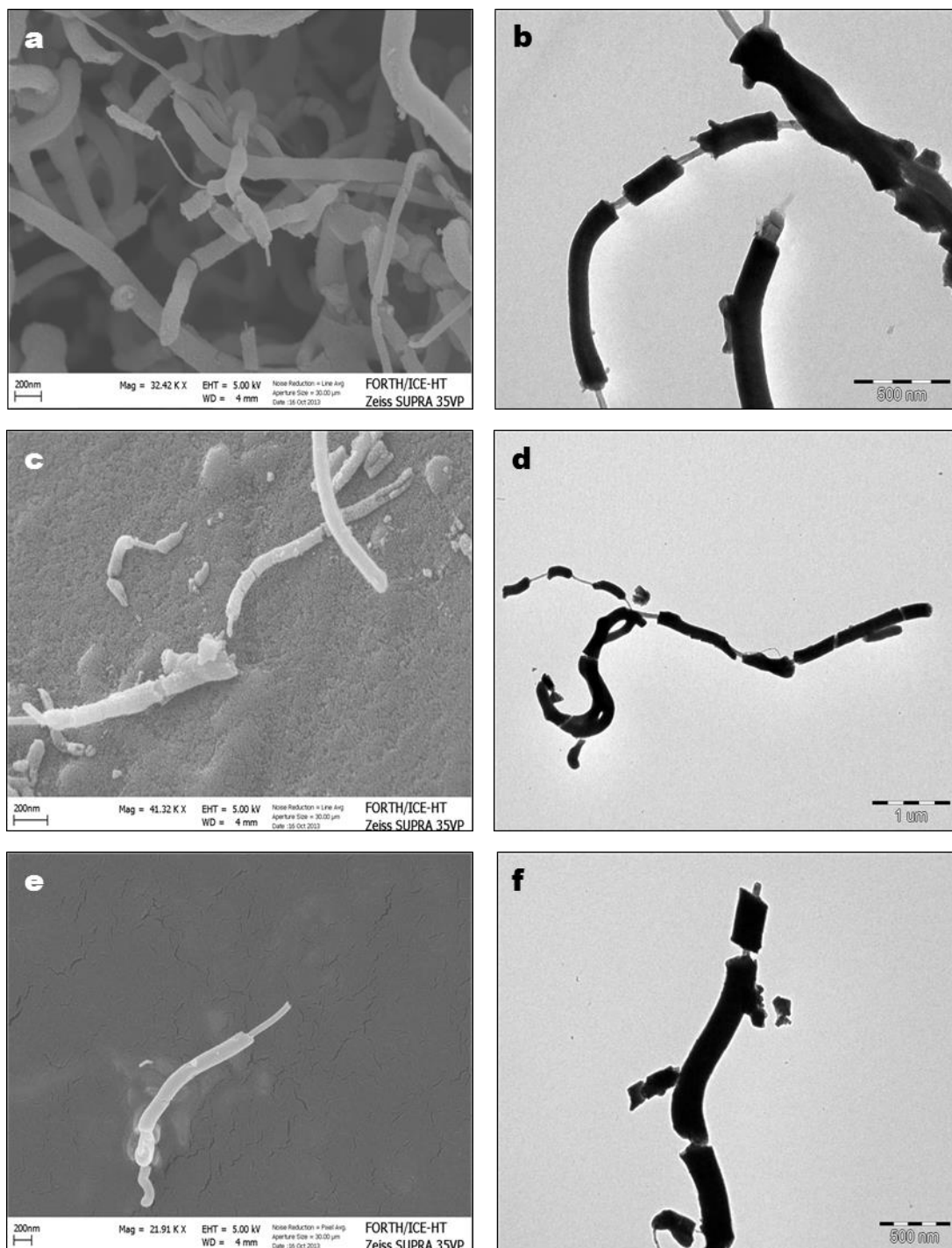
5.1. A prekursor hatásának bemutatása $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításán keresztül

Bár a korábbi kutatások többségében titán-tartalmú nanokompozitok előállításakor leggyakrabban valamilyen halogén tartalmú prekuzort (pl. titán-tetraklorid $[\text{TiCl}_4]$) alkalmaztak, kutatómunkám során azt tanulmányoztam, hogy a különböző méretű oldalláncokkal (alkoxi-csoporttal) rendelkező szerves prekuzorok (titán-(IV)-etoxid $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]$, titán-(IV)-izopropoxid $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$, titán-(IV)-butoxid $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$) miként befolyásolják a kapott kompozit termékek morfológiáját, valamint fotokatalitikus tulajdonságait [103, 155].

5.1.1. Elektronmikroszkópos analízis

Az előállított kompozit anyagokat elsőként transzmissziós- és pásztázó elektronmikroszkópok segítségével vizsgáltuk annak érdekében, hogy megállapítsuk, az egyes minták milyen felületi morfológiával rendelkeznek, mivel e paraméter kulcsfontosságú lehet a jövőbeli, a fotokatalízis területén történő felhasználásuk szempontjából. A 2.4.1.-es alfejezetben említettekhez hasonlóan ismételten fontos kiemelni, hogy e módszerek esetében a megfelelő mintavételezési és felvétel készítési metódus elengedhetetlen annak érdekében, hogy megfelelő módon lehessen jellemezni egy vizsgálandó mintát. Éppen ezért a doktori értekezésemben bemutatott elektronmikroszkópos felvételek mindegyike (az összes kompozit minta esetében) nagy körültekintéssel lett kiválasztva igen nagyszámú felvétel közül úgy, hogy azok kielégítő módon reprezentálják a vizsgált mintá(ka)t.

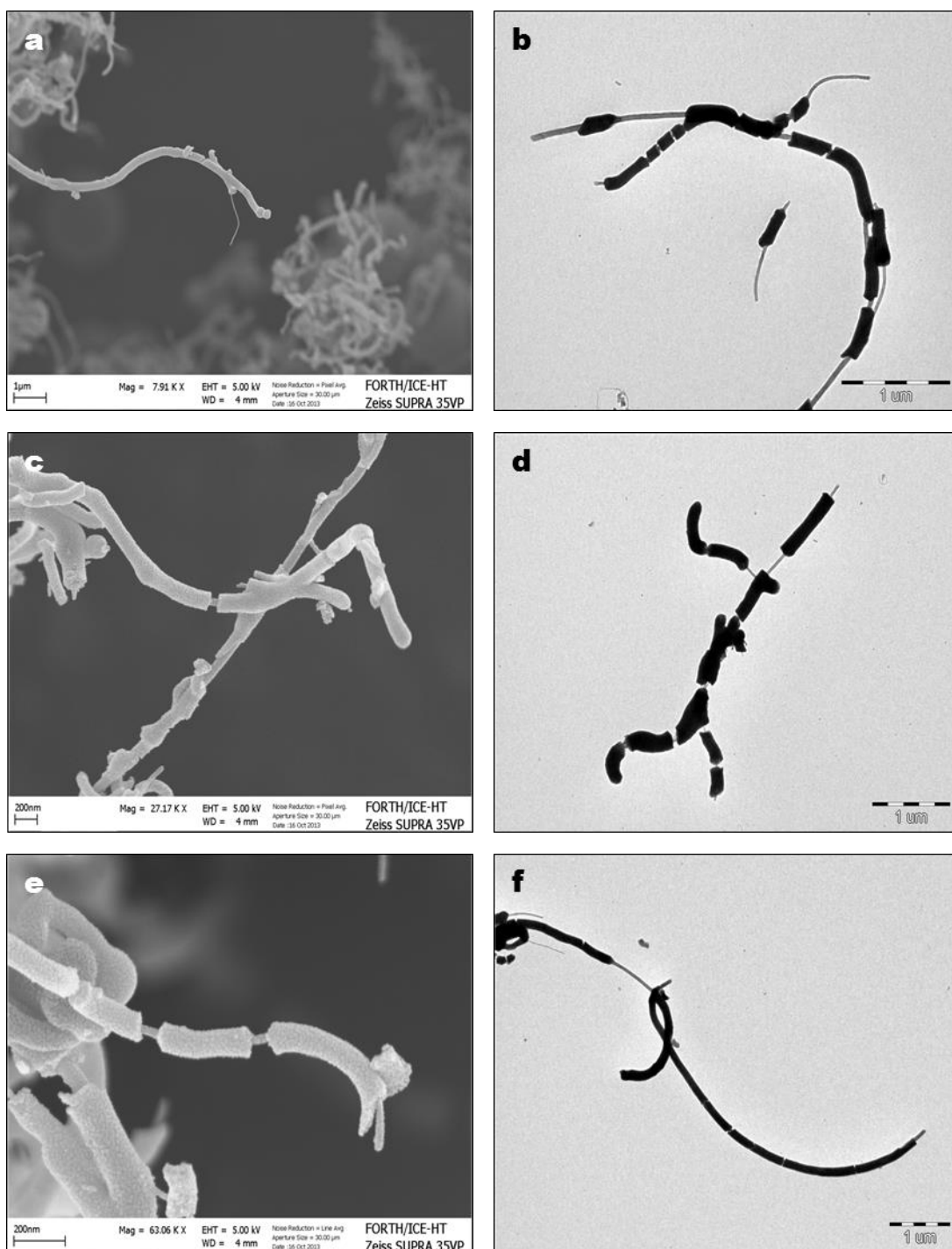
Vizsgálódásainkat elsőként a hőkezelésen még át nem esett minták mikroszkópos elemzésével kezdtük. A SEM felvételek (18. ábra; a, c és e) alapján megállapítható, hogy a szén nanocsövek felülete a szintézis során mindhárom prekursor alkalmazása esetén nagymértékben megváltozott, egy viszonylag egységes szervesetlen fedőréteg alakult ki a felszínükön. Mindezt a TEM vizsgálatok (18. ábra; b, d és f) is alátámasztják, mivel a felvételeken jól kivehető mind a szén nanocsövek, mind az azokat borító szervesetlen anyag jelenléte. Az is jól megfigyelhető, hogy a szervesetlen réteg nem borítja be tökéletesen a szén nanocsöveket, vannak szabadon maradt MWCNT felületek is a mintákban.



18. ábra: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (a és b), $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (c és d) és $\text{Ti}(\text{Obu})_4$ (e és f) felhasználásával készült hőkezeletlen kompozit minták pásztázó (a, c és e) és transzmissziós (b, d és f) elektronmikroszkópos felvételei

A 400°C-on végrehajtott hőkezelés eredményeként a korábban megfigyelt réteg számottevően nem változott, csupán némiképp átalakult, mivel szervesetlen nanorészecskékből álló felületi bevonat figyelhető meg a szén nanocsövek felületén mindhárom kompozit minta esetében (19. ábra). Az elektronmikroszkópos felvételek elemzésével a szervesetlen rétegek

vastagságát is kiszámoltuk, amely átlagosan 70-90 nm nagyságúnak adódott mindhárom prekursor alkalmazása esetén.



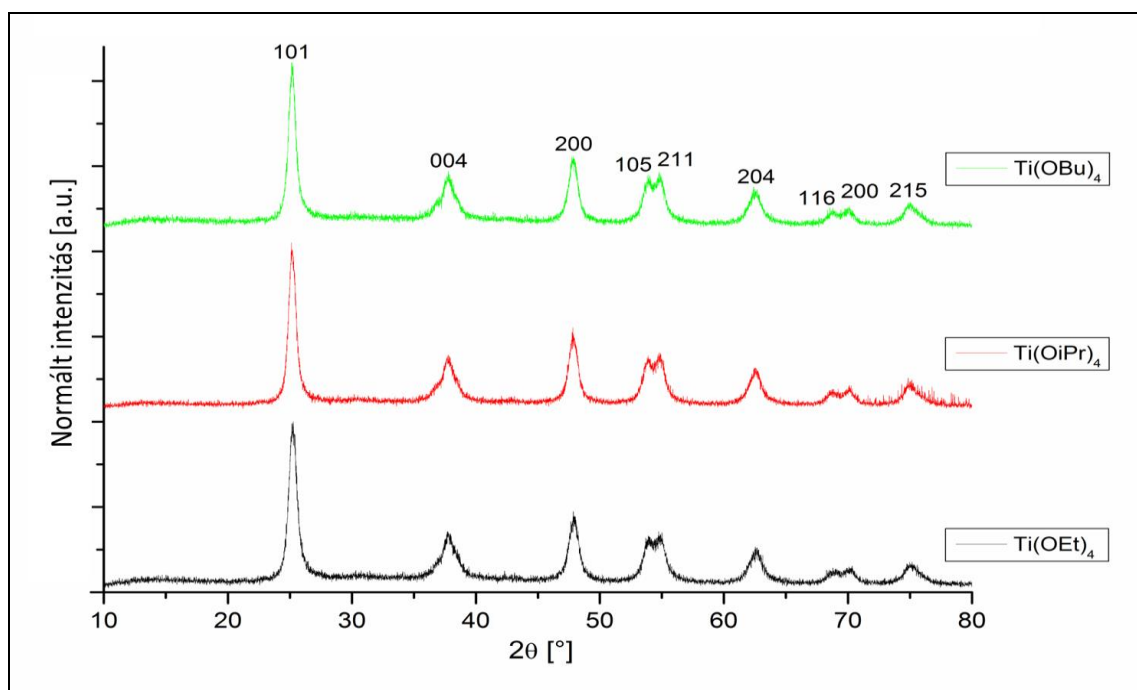
19. ábra: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (a és b), $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (c és d) és $\text{Ti}(\text{Obu})_4$ (e és f) felhasználásával készült és 400°C -on hőkezelt kompozit minták pásztázó (a, c és e) és transzmissziós (b, d és f) elektronmikroszkópos felvételei

Az elektronmikroszkópos felvételek alapján kijelenthető, hogy bár megfigyelhetők be nem vont szén nanocső felületek, a lassú hidrolízissel kombinált impregnálás sikeres volt, és megfelelő módszernek bizonyult $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításához.

Azon tapasztalataink alapján, melyek szerint a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséhez szükséges minta-előkészítés során alkalmazott ultrahangos kezelés hatására a vizsgált minták épsége nem változott, azt feltételeztük, hogy a kompozitok nem csupán a felhasznált anyagok mechanikai keverékei, hanem valamilyen kémiai kapcsolat is kialakult az egyes alkotóelemek között. E kölcsönhatás létezését a későbbiekben Raman-mikroszkóp segítségével erősítettük meg (lásd 5.1.2-es alfejezet).

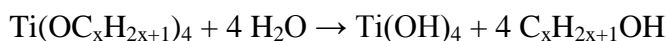
5.1.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat és Raman-analízis

Azt, hogy az előállított kompozitokban milyen típusú szeretlen anyagok alakultak ki, valamint hogy ezek milyen szerkezettel és kristályformával vannak jelen, a kompozit minták röntgendiffrakciós, illetve Raman-mikroszkópos vizsgálatával állapítottuk meg.



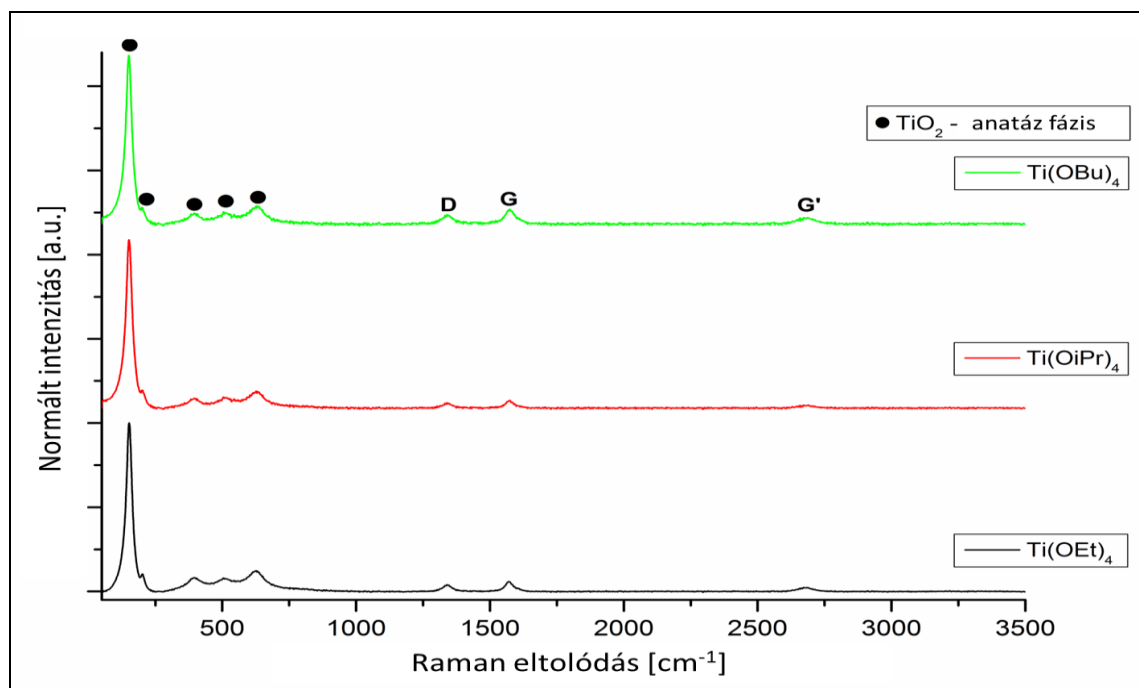
20. ábra: Hőkezelt TiO₂/MWCNT nanokompozit minták XRD-analízise

Az XRD-analízis alapján kijelenthető, hogy mindhárom hőkezeletlen minta esetében a szén nanocsövek felületén kialakult réteg teljesen amorf, így a minták diffraktogramjaiban csak a szén nanocsövekre jellemző reflexiók [Miller-index: 25,57°-(002), 42,78°-(100), 44,56°-(101)] voltak megfigyelhetők. Valószínűsíthető, hogy a szén nanocsövek felületi borítottságát egy titán-oxi-hidroxid réteg okozza, mely a prekursorok hidrolízise során, az alábbi egyenlet szerint kialakuló titán-hidroxid [Ti(OH)₄] MWCNT-ken történő megtapadásával jön létre:



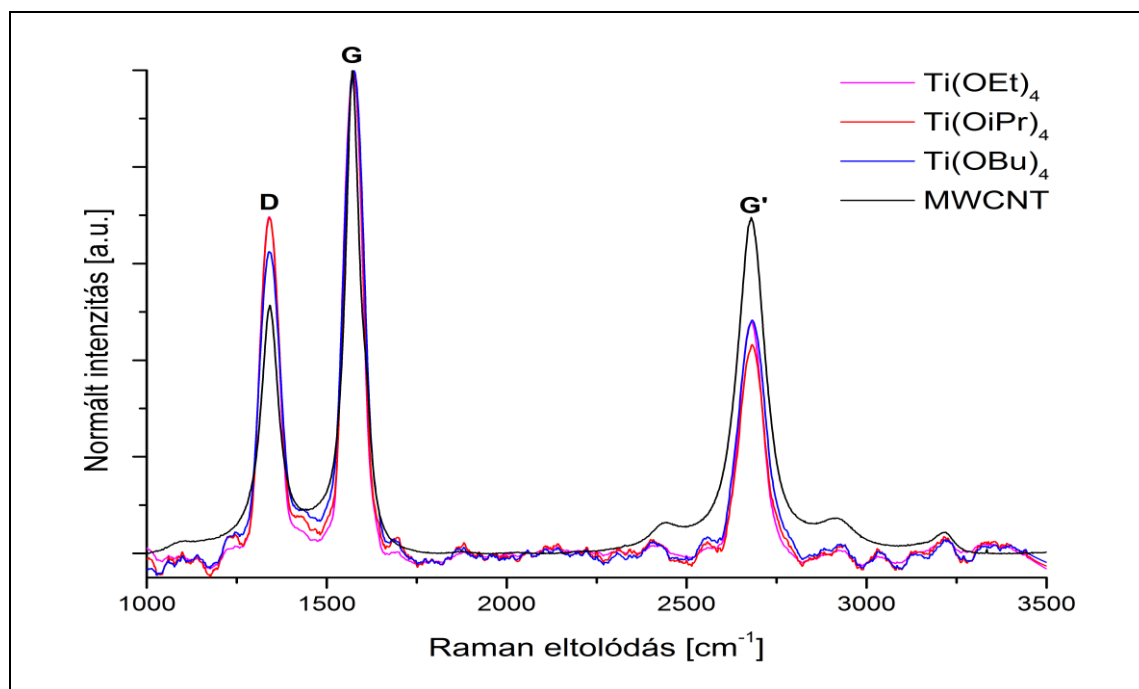
A röntgendiffrakciós vizsgálat segítségével az is jól kimutatható, hogy a hőkezelés hatására az amorf réteg átalakult, kristályos, tisztán anatáz-fázisú TiO_2 -nanorészecskék jöttek létre a MWCNT-k felületén. Az ezekhez a részecskékhez tartozó reflexiókat [$25,16^\circ$ -(101), $37,78^\circ$ -(004), $47,88^\circ$ -(200), $53,89^\circ$ -(105), $54,77^\circ$ -(211), $62,56^\circ$ -(204), $68,78^\circ$ -(116), $70,13^\circ$ -(200), $74,99^\circ$ -(215)] a 20. ábra tartalmazza, míg a szén nanocsövekre jellemző reflexiók nem láthatóak, mivel a legintenzívebb (002)-es reflexió átlapol a titán-dioxid (101)-es reflexiójával, míg az alacsonyabb intenzitású (100)-as és (101)-es reflexiók az anyagok eltérő tömegaránya miatt nem jelennek meg a diffraktogramon. Az ábrán az is jól megfigyelhető, hogy a különböző alkoxi-prekurzorokkal készült kompozitok diffraktogramjai egymással fedésbe hozhatóak, reflexióik helye és intenzitása megegyezik, vagyis kristályformájukat tekintve azonosak.

A Raman-vizsgálatok eredménye (21. ábra) megerősítette a röntgendiffrakciós mérések eredményeit, mely szerint a hőkezelés kristályos TiO_2 kialakulását indukálta. A Raman-spektrumokban jól kivehetőek nem csak az anatáz-fázisra jellemző csúcsok, de a szén nanocsövekhez tartozó D, G és G' csúcsok is. Hasonlóan a röntgendiffraktogramokhoz, a mért Raman-spektrumok is fedésbe hozhatóak egymással, csúcsaik Raman-eltolódása is azonos.



21. ábra: Hőkezelt TiO_2 /MWCNT nanokompozit minták Raman-elemzése

Mint ahogy azt az elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményeinél már említettem, feltételezéseink szerint a kompozit-szintézisek során kémiai kölcsönhatás alakult ki a többfalú szén nanocsövek és a titán-tartalmú felületi réteg(ek) között. E kapcsolat létezését Raman-mikroszkóp segítségével bizonyítottuk a hőkezelésen már átesett minták esetében oly módon, hogy összehasonlítottuk a MWCNT-khez tartozó D, G és G' csúcsok intenzitás-arányainak változását, mely eredményeket a II. táblázat tartalmazza és a 22. ábra szemlélteti.



22. ábra: Hőkezelt nanokompozit minták D, G és G' csúcsainak összehasonlítása

II. táblázat: MWCNT-khez tartozó nevezetes csúcsok intenzitás-arányai

Intenzitás-arány	MWCNT	Ti(OEt) ₄	Ti(OiPr) ₄	Ti(Obu) ₄
I_D/I_G	0,51	0,70	0,70	0,62
$I_{G'}/I_G$	0,69	0,48	0,43	0,48
$I_D/I_{G'}$	0,74	1,46	1,61	1,30

Mind a fentebbi ábra, mind a táblázatba foglalt csúcshintenzitás-arányok alapján jól látszik, hogy az előállított kompozitok esetében az I_D/I_G arány kisebb-, míg az $I_D/I_{G'}$ arány nagyobb mértékben megnövekedett, az $I_{G'}/I_G$ arány pedig lecsökkent. Bár nincs teljes egyetértés a tudományos világban, de több kutatás szerint [156, 157] ez az effektus – vagyis a többfalú szén nanocsövekhez tartozó D sáv intenzitásának növekedése és a G' sáv

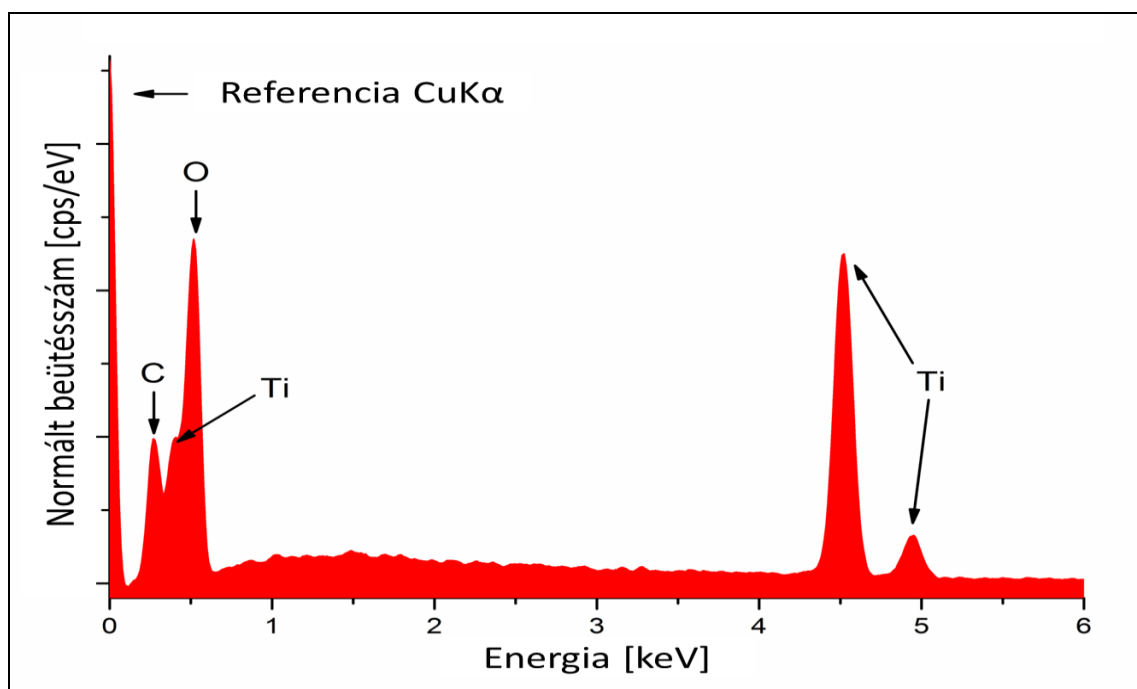
intenzitásának csökkenése – fokozottan jelentkezik, ha a MWCNT-khez más anyag is kötődik, ugyanis ez a kapcsolat a nanocsövek szimmetriájának további megromlásához vezet. Mindezek alapján, valamint a fentebbi intenzitás-arányváltozások figyelembe vételével feltételeztük, hogy ténylegesen valamilyen kémiai kölcsönhatás alakult ki a nanokompozitokban a titán-dioxid és a szén nanocsövek között.

Meg kell jegyeznem, hogy bár az alkotók között kialakult kémiai kapcsolat bizonyítására a TiO_2 esetében az infravörös spektroszkópia nem volt alkalmazható, a többi kompozit anyag esetében FT-IR vizsgálat segítségével támasztottuk alá az efféle kölcsönhatás létezését.

5.1.3. Elem- és termikus analízis, valamint fajlagos felület meghatározás

Az előállított nanokompozitok széleskörű vizsgálata érdekében energiadiszperzív röntgenanalízis segítségével elemeztük, hogy milyen kémiai elemeket tartalmaznak az egyes minták, az alkalmazott tömegarány ellenőrzése céljából egy egyszerű termikus analízist is elvégeztünk, valamint a kompozitok fajlagos felületét is meghatároztuk.

Mivel mindhárom, különböző prekursorral készült kompozit minta esetében szinte teljesen azonos EDX-spektrumokat rögzítettünk, így a 23. ábra a titán-izopropoxiddal készült kompozit anyag – mindhárom nanokompozitot reprezentáló – elemanalízisének eredményét mutatja be.



23. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok reprezentatív EDX-spektruma

Ahogy az az előző ábrán jól látszik, a minták csak a nanocsövekből származó szenet, a felületi nanorészecskékből származó titánt, valamint oxigént tartalmaztak. Ez utóbbi elem származhatott mind a szén nanocsövek felületén lévő funkciós-csoportokból, mind a titán-dioxid fedőrétegből. Az elemanalízis alapján megállapítható volt, hogy a kompozit termékek szennyezőanyagoktól mentesek, csak a kompozitok előállításához szükséges elemeket tartalmazták.

Az EDX-vizsgálatokat kiegészítendő, termikus analízis segítségével ellenőriztük, hogy a szintézisek során alkalmazott tömegarány (10:1 – $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$) valóban megfelelt-e az elkészült kompozitok tömegarányának. E vizsgálat során az egyes mintákat 700°C -ig hevítettük levegő atmoszférában, majd a visszamaradó anyag tömege alapján kiszámoltuk az egyes minták széntartalmát, mely eredményeket a *III. táblázat* tartalmazza.

III. táblázat: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozit anyagok termikus és BET-analízise

Alkalmazott prekursor	Széntartalom [%]	Fajlagos felület [m^2]
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	11,06	88,8
$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	8,74	64,5
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	11,12	54,9

A kapott eredmények alapján látszik, hogy a mért széntartalmak alapján némi eltérés tapasztalható ugyan a különböző prekursorok felhasználásával készült kompozitok szén nanocsövekre és titán-dioxidra vonatkoztatott tömegarányban, de mindegyik minta esetében sikeresnek mondható a kísérleti tervben megállapított tömegarány alkalmazása.

A hőkezelt kompozitok BET-módszer szerint történő fajlagos felület meghatározásának eredményeit szintén a *III. táblázat* mutatja be. A minták ezen fizikai paramétere kiemelten fontos a későbbi, fotokatalízisben történő felhasználás céljából. A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -al készült kompozit rendelkezett a legnagyobb, míg a $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ -al készült a legkisebb fajlagos felülettel. Úgy vélem a szintézis során alkalmazott prekursor szerves oldalláncának mérete a hidrolízis sebességén keresztül nagymértékben befolyásolja a kapott kompozit anyag fajlagos felületének nagyságát: minél kisebb az alkoxi-csoport, annál gyorsabban hidrolizál el a prekursor, melynek eredményeként kisebb nanorészecskék jönnek létre, így növelve a kompozit fajlagos felületét. A hőkezelt minták

fajlagos felülete elegendően nagyra adódott ahhoz, hogy a későbbiek során fotokatalitikus felhasználásukra tegyünk kísérletet.

5.1.4. Felhasználás - fotokatalízis

Az előállított kompozit anyagok fotokatalízisben történő felhasználását szalicilsav ($C_7H_6O_3$) vizes közegben történő lebontásával teszteltük egy vertikális megvilágítású habreaktorban, a lentebb ismertetett módszer szerint. Azért esett a szalicilsavra, mint tesztmolekulára a választásunk, mert közismert gyógyszer- és kozmetikai ipari alapanyag, így potenciális vízszennyező. Vizsgálataink során referenciaanyagként Aeroxide P25 (Evonik, 55 g/m^2) fotokatalizátort használtunk.

Előkísérleteink során a vizes fázisból történő szalicilsav adszorpciót vizsgáltuk $Ti(OEt)_4$ felhasználásával készült TiO_2 /MWCNT nanokompoziton, a referencia P25-ön, valamint az előállításnál használt funkcionálisított többfalú szén nanocsöveken. Ezen kísérletek kiértékeléséből az derült ki, hogy a titán-dioxid felületéhez nagyobb affinitást mutat a szalicilsav, mint a MWCNT felületéhez. Első pillantásra ez meglepő volt, ismerve a szalicilsav szerkezetét – mivel aromás rendszert tartalmaz, ami π - π kölcsönhatásba tud(na) lépni a MWCNT felületével –, de a szalicilsav karboxil-csoportja koordinálódni tud a TiO_2 felületi $Ti(IV)$ -jához, ami feltehetően erősebb kötődést jelent, mint a π - π kölcsönhatás.

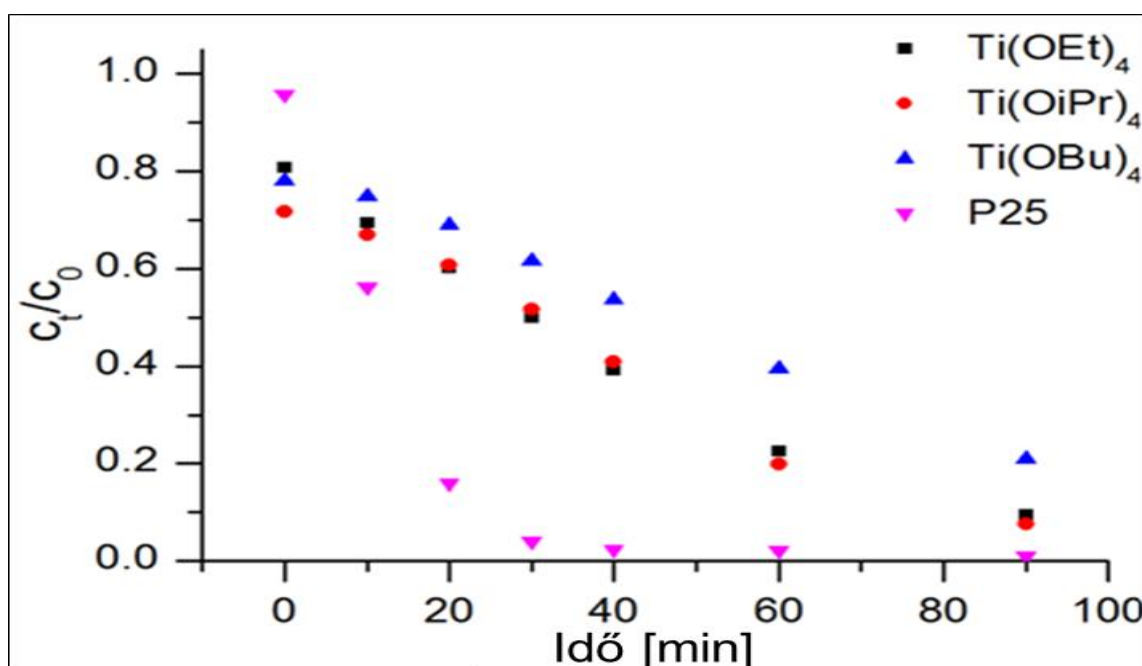
Vizsgálódásaink második lépéseként a kompozitok fotokatalitikus aktivitását az alábbi módszer szerint vizsgáltuk [3]:

- az egyes fotokatalizátorokból, valamint a referenciaanyagból külön-külön 1 g/dm^3 töménységű szuszpenziót készítettünk 10^{-4} mol/dm^3 koncentrációjú szalicilsav-oldat (150 cm^3) felhasználásával és ultrahangos szonikálás segítségével,
- a kész szuszpenziót a reaktorba töltöttük, majd 30 percig megvilágítás nélkül, de levegő bevezetése ($\sim 440 \text{ cm}^3/\text{perc}$) mellett tároltuk annak érdekében, hogy beálljon az adszorpció-deszorpció egyensúly, majd a megvilágításhoz használt UV-lámpát bekapcsoltuk,
- mintát a lámpa bekapcsolása előtti pillanatban, valamint azt követően 0, 10, 20, 30, 40, 60 és 90 perc eltelte után vettünk,
- a mintákat centrifugáltuk és fecskendőszűrő segítségével szűrtük, majd szalicilsav-tartalmukat ATI Unicam UV/Vis Spectrometer UV4 típusú kétsugaras készülékkel határoztuk meg ismert koncentrációjú szalicilsav oldatokból készült kalibráló sor segítségével a 202 nm-en kapott abszorbancia jel alapján.

Fotokatalitikus kísérleteink eredményét a IV. táblázatban, valamint a 24. ábrán foglaltam össze.

IV. táblázat: Fotokatalitikus alkalmazhatósági vizsgálat eredményei

	Alkalmazott prekursor			Referencia
	$Ti(OEt)_4$	$Ti(OiPr)_4$	$Ti(Obu)_4$	P25
Adszorbeált menny.	20%	28%	22%	4%
Lebontott menny.	71%	64%	57%	95%
Összesen	91%	92%	79%	99%



24. ábra: Szalicilsav vizes közegben történő fotokatalitikus lebontásának eredményei különböző prekursorral készített TiO_2 /MWCNT nanokompozitok és a referencia P25 felhasználásával

A bemutatott eredmények alapján jól látszik, hogy a kompozit minták szalicilsavra vonatkoztatott adszorpciós kapacitása kb. 20-30% körül mozgott, míg a referencia P25 esetében ez csak 4%, mely eltérés jól magyarázható a szén nanocsövek jelenlétével. A nanokompozitok közül a titán-etoxiddal készült minta mutatta a legmagasabb fotokatalitikus aktivitást, míg a titán-butoxiddal készült a legalacsonyabbat. Összességében elmondható, hogy a kiindulási prekursor oldallánc-nagyságának növekedésével (véltetően a fajlagos felületi különbségek miatt) csökken a TiO_2 /MWCNT nanokompozitok fotokatalitikus aktivitása.

Mind a 24. ábra, mind a IV. táblázat jól szemlélteti, hogy a kompozit anyagok által lebontott szalicilsav mennyisége nem érte el ugyan a gyári P25-ét, ám jelentősen megközelítették azt. Ezt vélhetően az okozta, hogy a szén nanocsövek általunk alkalmazott mennyisége – amint azt egy későbbi vizsgálat kiderítette – meghaladta azt a határértéket, melyen túl már a MWCNT-k jelenléte a kompozitok fényelnyelési tulajdonságainak megváltoztatása révén csökkentette azok fotokatalitikus aktivitását [3, 109]. Mindezek alapján úgy vélem, hogy – a tömegarány megfelelő módosítása után – ezek az anyagok nagy lehetőséget hordoznak magukban, mint jövőbeli fotokatalizátorok az őket alkotó komponensek fizikai és kémiai tulajdonságainak szinergizmusa miatt.

5.2. Az oldószer hatásának bemutatása WO_3 /MWCNT nanokompozitok előállításán keresztül

A volfrám-tartalmú nanokompozitok előállítása során egy másik fontos reakcióparaméter, a szintézis során használt oldószer hatásának tanulmányozását tűztem ki célul. Kutatásaim legfőbbképp arra irányultak, hogy különböző előállítási módszerek és kalcinálási hőmérsékletek mellett az egyes oldószerek alkalmazása miként befolyásolja a kapott kompozit termékek szerkezetét és morfológiáját [98, 155].

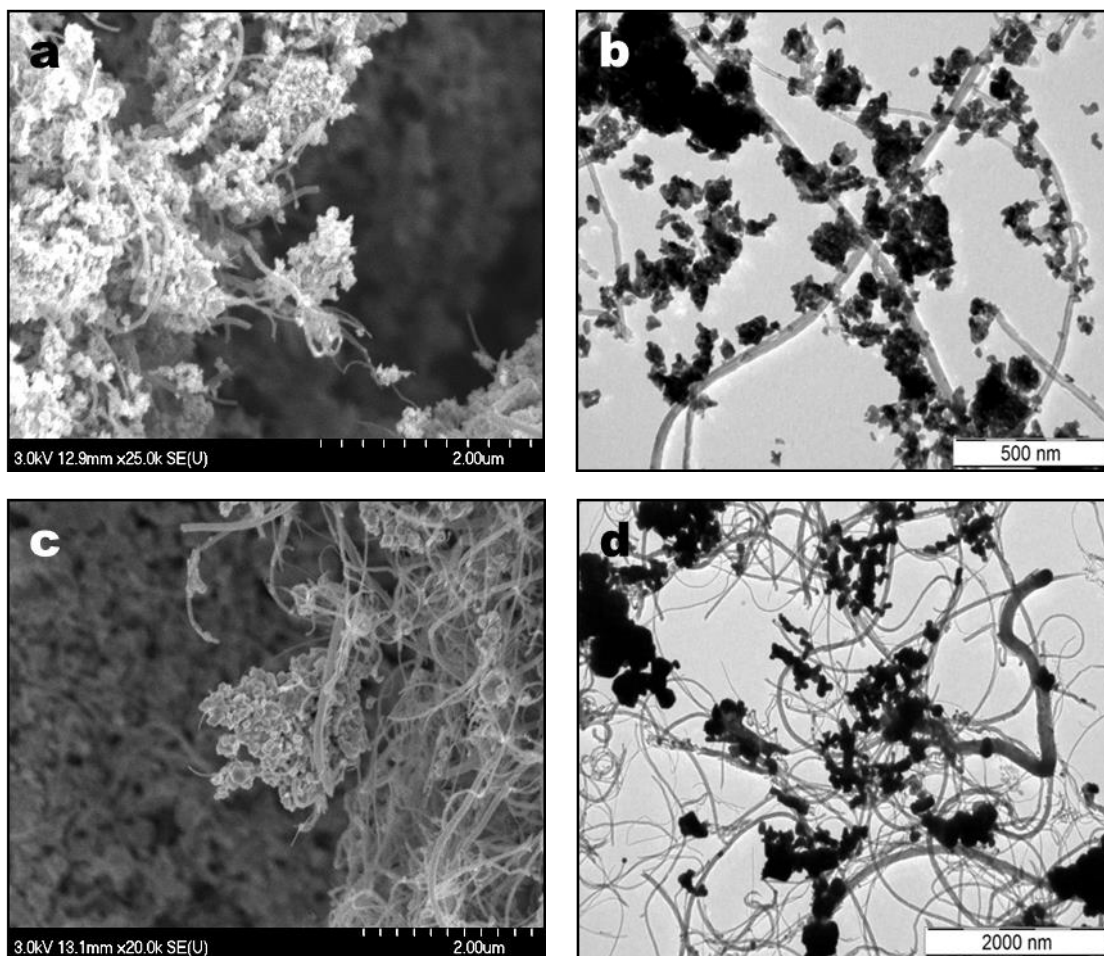
5.2.1. Elektronmikroszkópos analízis

Az előállított kompozitokat először elektronmikroszkópok segítségével tanulmányoztuk annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, az egyes nanokompozit mintákon kialakuló felületi rétegek morfológiájában milyen eltérések mutatkoznak a három különböző oldószer (EtOH, IPA, aceton) és a két különböző előállítási módszer („egyszerű” és kicsapatással kombinált impregnálás) alkalmazásakor. Ismételten fontos kiemelnem, hogy a bemutatott elektronmikroszkópos felvételek mindegyike igen nagy körültekintéssel lett kiválasztva nagyszámú felvétel közül úgy, hogy azok kielégítő módon reprezentálják a vizsgált mintá(ka)t.

Vizsgálódásainkat az etanol felhasználásával készült minták elemzésével kezdtük. A pásztázó és a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek is azt mutatták, hogy mind az egyszerű impregnálással előállított és 450°C-on hőkezelt (25. ábra; a és b), mind a kicsapatással előállított és 700°C-on hőkezelt (25. ábra; c és d) termék esetében szén nanocsövek és körülöttük elhelyezkedő nano- és mikroméretű részecskék vannak jelen a mintákban, ám e részecskék nem alkotnak homogén réteget a csövek felszínén. A szintézisek során nyert termékek sokkal inkább a komponensek olyan keverékének tündtek, melyekben az

alkotók között nincs vagy csak gyenge kölcsönhatás lép fel, mint olyannak, ahol erős kémiai kapcsolat van a szervesetlen részecskék és a többfalú szén nanocsövek között.

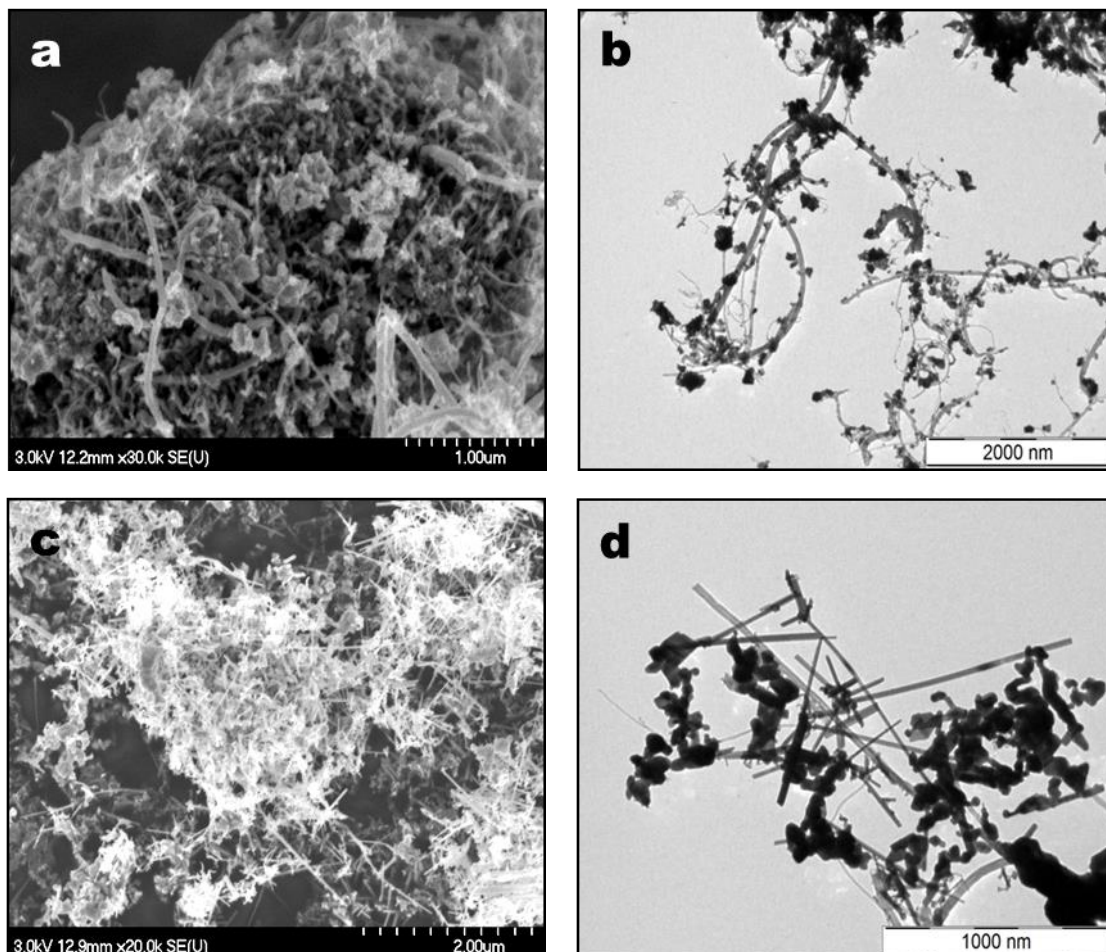
Fontos megjegyezni, hogy a különböző kalcinálási hőmérsékletű hőkezeléseket az ebbe szükségessé, hogy feltételeztük, a kicsapatással kombinált impregnálási folyamat során valamilyen ammónium-volframát (pl. ammónium paravolframát) alakul ki, mely bomlási hőmérsékleténél (600°C-nál) magasabb hőmérsékleten képes volfrám-trioxiddá átalakulni.



25. ábra: Etanollal készült és 450°C-on (a és b; egyszerű impregnálás), valamint 700°C-on (c és d; kicsapatással kombinált impregnálás) hőkezelt kompozit minták SEM (a és c) és TEM (b és d) felvételei

A SEM és TEM képek alapján a szintén az alkoholos oldószerek csoportjába tartozó IPA alkalmazása az egyszerű impregnálás módszerénél hasonló eredményekre vezetett, mint amit az EtOH-nál megfigyeltünk: kristályos nanorészecskék alakultak ki a szén nanocsövek körül, ám ezek nem képeztek egységes felületi bevonatot (26. ábra; a és b), és azt is meg kell jegyezni, hogy erre a mintára nem voltak jellemzők a MWCNT-ktől elkülönülő szervesetlen részecskék. Ezzel szemben a másik vizsgált mintában a kicsapatás és a magas hőmérsékletű hőkezelés hatására a nanorészecskéken kívül egy másik, igencsak érdekes morfológia jelent

meg: tűszerű nanokristályok fejlődtek a szén nanocsövek mellett (26. ábra; c és d). Ezen minták esetében sem volt egyértelműen eldönthető, hogy valószínűsíthető-e bármiféle erősebb (pl. kémiai) kölcsönhatás a jelenlévő komponensek között, vagy sem.

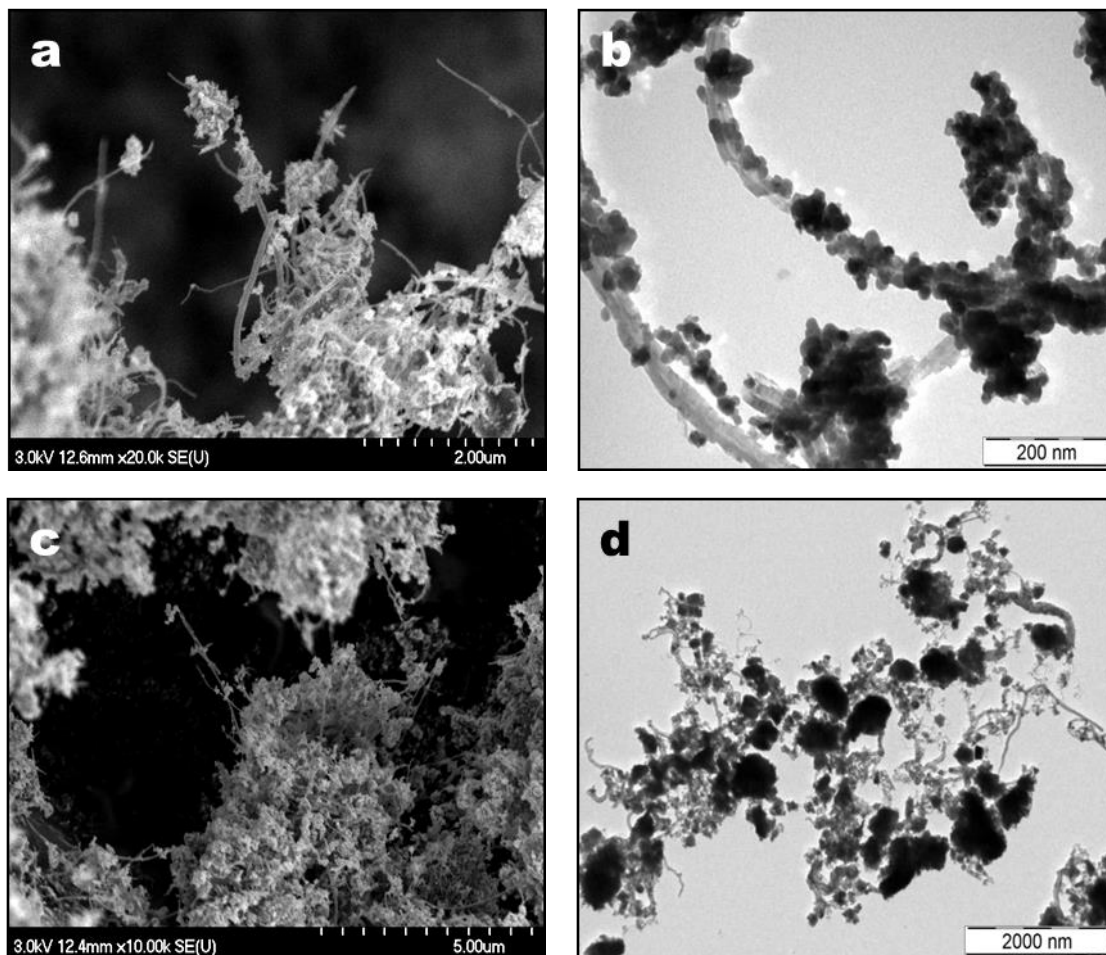


26. ábra: Izopropil-alkohollal készült és 450°C-on (a és b; egyszerű impregnálás), valamint 700°C-on (c és d; kicsapatással kombinált impregnálás) hőkezelt kompozit minták SEM (a és c) és TEM (b és d) felvételei

Kísérleteink során az alkalmazni kívánt oldószerek közül még az aceton hatását teszteltük. Az ezzel az anyaggal készült kompozit minták esetében az elektronmikroszkópos felvételek (27. ábra) azt mutatták, hogy mindkét előállítási módszer alkalmazása esetén nanoméretű kristályok alakultak ki és (feltehetően) tapadtak hozzá a szén nanocsövek felszínéhez felületi bevonatot képezve, ám a kicsapatással készült minta esetében e részecskék egy része összetapadt, mely nagyobb aggregátumok kialakulásához vezetett.

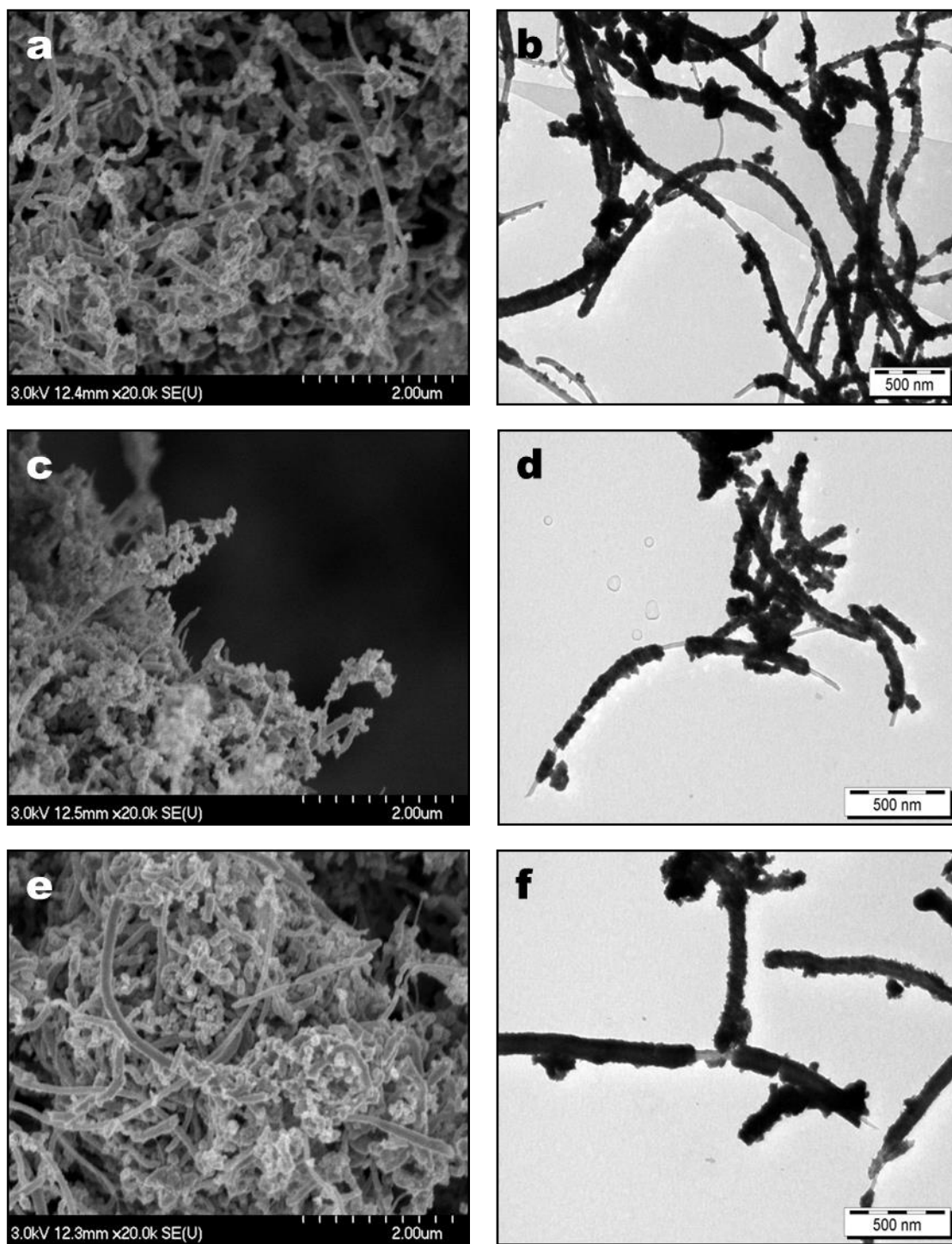
Mivel a fentebb bemutatott eredmények alapján az aceton felhasználásával és egyszerű impregnálással készült nanokompozit bizonyult a legígéretesebbnek, így ennek az oldószernek és szintézis módszernek az alkalmazásával három további mintát is készítettünk, melyekkel azt vizsgáltuk, hogy a hőkezelés hőmérsékletének kismértékű változtatása (450-

50°C és 450+50°C) milyen hatással van a kompozit anyag szerkezetére és morfológiájára. Mindezt az motiválta, hogy számos eltérő adat található a szakirodalomban arra vonatkozóan, hogy mely hőmérséklet az ideális WO₃ kristályok és kompozitok előállításához.



27. ábra: Acetonnal készült és 450°C-on (a és b; egyszerű impregnálás), valamint 700°C-on (c és d; kicsapatással kombinált impregnálás) hőkezelt kompozit minták SEM (a és c) és TEM (b és d) felvételei

A SEM és TEM felvételek (28. ábra) mindhárom alkalmazott kalcinálási hőmérséklet (400°C, 450°C és 500°C) esetében azt mutatták, hogy nanorészecskékből álló összefüggő felületi réteg alakult ki a szén nanocsövek felszínén, melyek vastagsága átlagosan 40-70 nm nagyságúnak adódott. Meg kell viszont jegyezni, hogy a felületi borítottság nem mindenhol teljes, szabad felületű MWCNT részek is megfigyelhetők a kompozit mintákban. Az ezekről a kompozitokról készült elektronmikroszkópos felvételek alapján kijelenthető, hogy munkánk során sikerült WO₃/MWCNT nanokompozitokat létrehozni, valamint feltételezhető, hogy valamilyen kémiai kötés is kialakult a nanocsövek és a nanorészecskék között. Ez utóbbi feltételezés alátámasztásához FT-IR vizsgálatot is végeztünk, melynek eredményeit a későbbiek folyamán ismertetem (lásd 5.2.3-as alfejezet).



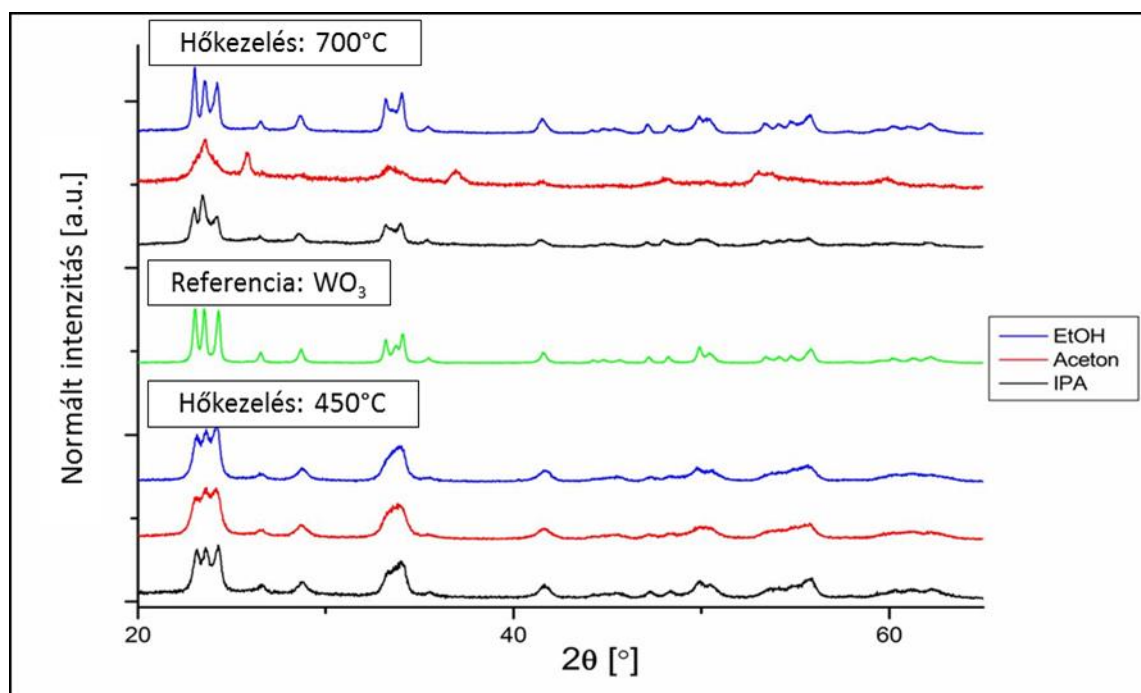
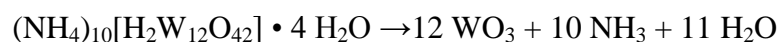
28. ábra: Acetonban és egyszerű impregnálással készült, 400°C-on (a és b), 450°C-on (c és d), valamint 500°C-on (e és f) hőkezelt kompozit minták SEM (a, c és e) és TEM (b, d és f) felvételei

5.2.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat és Raman-analízis

A volfrám-tartalmú kompozitok esetében is röntgendiffrakciós, illetve Raman-mikroszkópos vizsgálat segítségével állapítottuk meg, hogy milyen típusú szervesetlen anyagok

alakultak ki a szintézisek során, valamint hogy ezek milyen szerkezettel és kristályformával vannak jelen a mintákban.

A különböző oldószerek és előállítási módszerek alkalmazásával készített nanokompozitok röntgendiffraktogramjait a 29. ábra foglalja össze. Jól látszik, hogy mindkét szintézis módszer esetében hasonló eredményeket kaptunk, valamint ezeket a referencia WO_3 diffraktogramjával összehasonlítva kijelenthető, hogy a fém-oxid mindkét módszer esetében jelen van a mintákban. Mivel a volfrám kémiája nagyon összetett, így nehéz bizonyosságokat kijelenteni, ám véleményem szerint az egyszerű impregnálás esetében ez az oxid valamilyen volfrám-klóralkoxi és/vagy volfrám-oxiklorid vegyületből alakult ki, míg igazolást nyert az a feltevés, miszerint a kicsapatás hatására ammónium-volframátot (ammónium paravolframátot) kaptunk, mely bomlási hőmérsékleténél (600°C -nál) magasabb hőmérsékletű kalcinálás hatására volfrám-trioxiddá alakult át az alábbi módon:



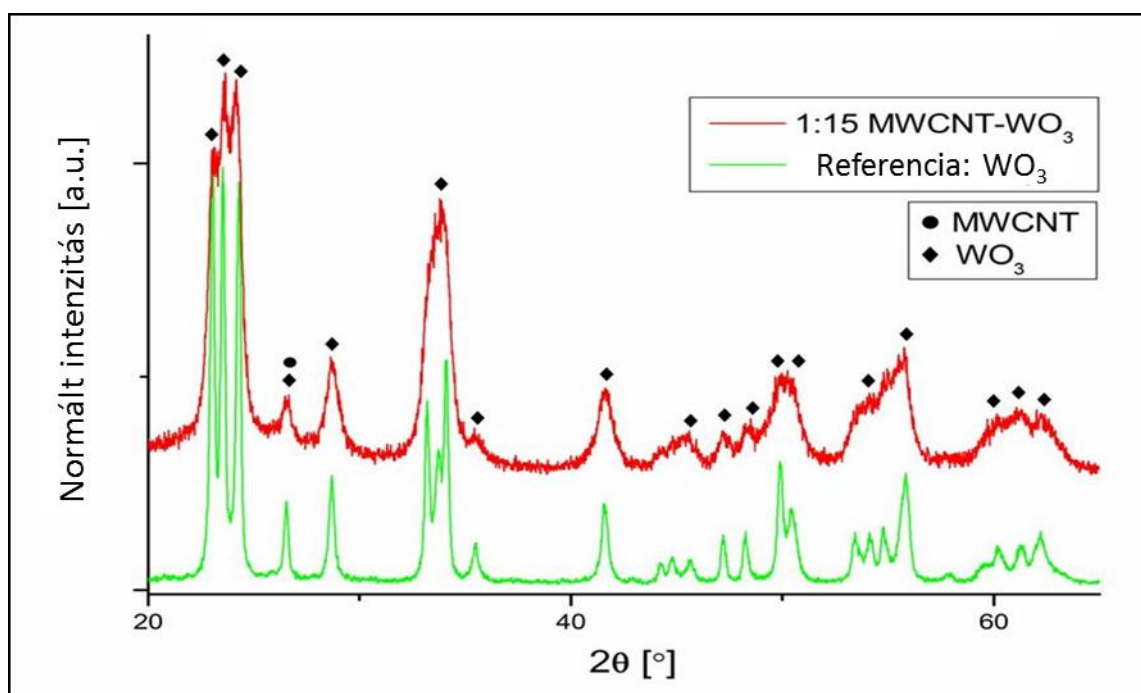
29. ábra: Különböző módszerekkel és oldószerekkel előállított WO_3/MWCNT nanokompozit minták XRD-analízise

A fentebbi ábrán azt is megfigyelhetjük, hogy az acetonban és kicsapatással kombinált impregnálással készült minta némi eltérést mutat a többi diffraktogramhoz képest, mivel esetében kevésbé vehető ki egyértelműen a többi mintára jellemző hármas reflexió a $2\theta = 22$ - 25° között, illetve további, az előzőekben nem észlelt reflexiók jelentek meg a diffraktogramban. Ennek az oka feltételezhetően nem más, mint hogy ebben a mintában – a

többtől eltérően – a WO_3 nem tisztán monoklin rendszerben, hanem kevert hexagonális-monoklin rendszerben kristályosodott ki.

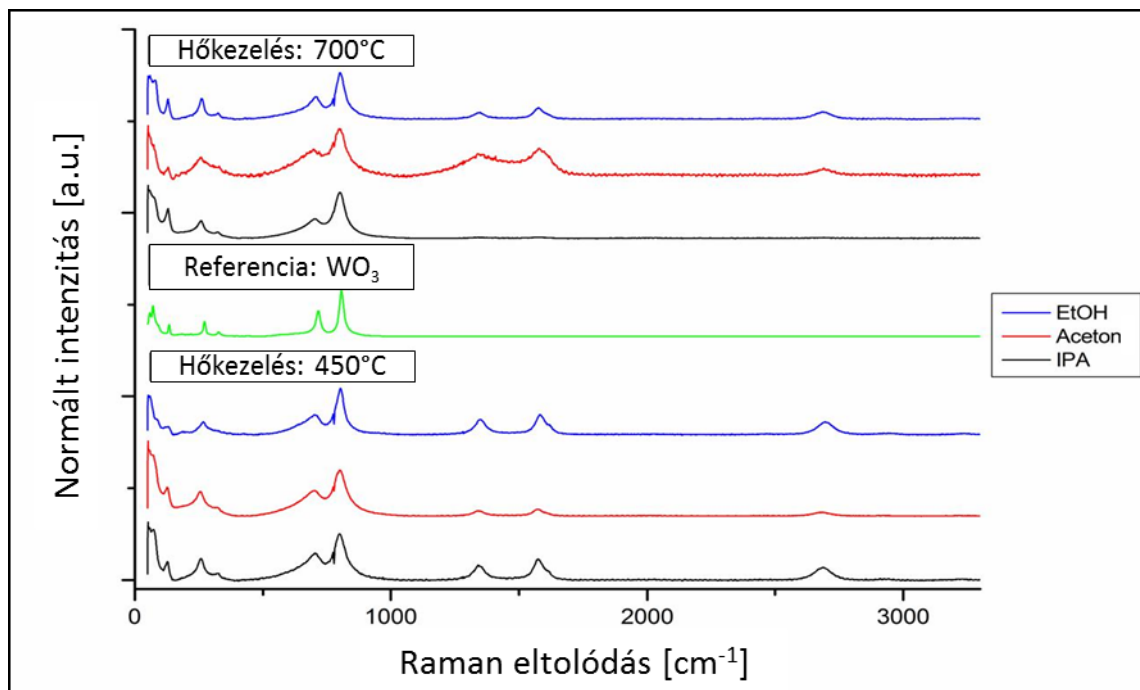
Az XRD-analízis alapján tehát kijelenthető, hogy az elektronmikroszkópos felvételeken látható részecskéket minden esetben kristályos volfrám-trioxid alkotja. A monoklin kristályszerkezetű részecskékhez tartozó reflexiók [$23,00^\circ$ -(001), $23,50^\circ$ -(020), $24,30^\circ$ -(200), $26,50^\circ$ -(121), $28,70^\circ$ -(111), $33,20^\circ$ -(021), $33,70^\circ$ -(201), $34,10^\circ$ -(220), $35,50^\circ$ -(121), $41,50^\circ$ -(221), $47,20^\circ$ -(002), $48,20^\circ$ -(040), $49,80^\circ$ -(140), $53,40^\circ$ -(022), $54,10^\circ$ -(041), $54,80^\circ$ -(240), $55,80^\circ$ -(212), $60,10^\circ$ -(241), $62,20^\circ$ -(132)], valamint az acetonnal és kicsapatással készített minta esetében feltűnő hexagonális reflexiók [$24,00^\circ$ -(110), $25,83^\circ$ -(200), $33,40^\circ$ -(112), $36,99^\circ$ -(202), $48,20^\circ$ -(004), $59,08^\circ$ -(400)] jól megfigyelhetők a 29. ábrán, míg a szén nanocsövekre jellemző reflexiók az átlapolások és az eltérő tömegarány miatt nem láthatók.

Az acetonnal készült és hőkezelés hőmérsékletének hatását célzó minták esetében szinte teljesen azonos röntgendiffraktogramokat rögzítettünk, így a 30. ábra a 450°C -on kalcinált kompozit anyag – mindhárom nanokompozitot reprezentáló – XRD-analízisének eredményét mutatja be. Jól látszik, hogy a kompozit reflexiói tökéletesen egybevágnak a referenciaanyagével, bár több esetben kiszélesedést és „összeolvadást” mutatnak, mely jelenségek véleményem szerint a volfrám-trioxid részecskék nanométeres nagyságával magyarázható.

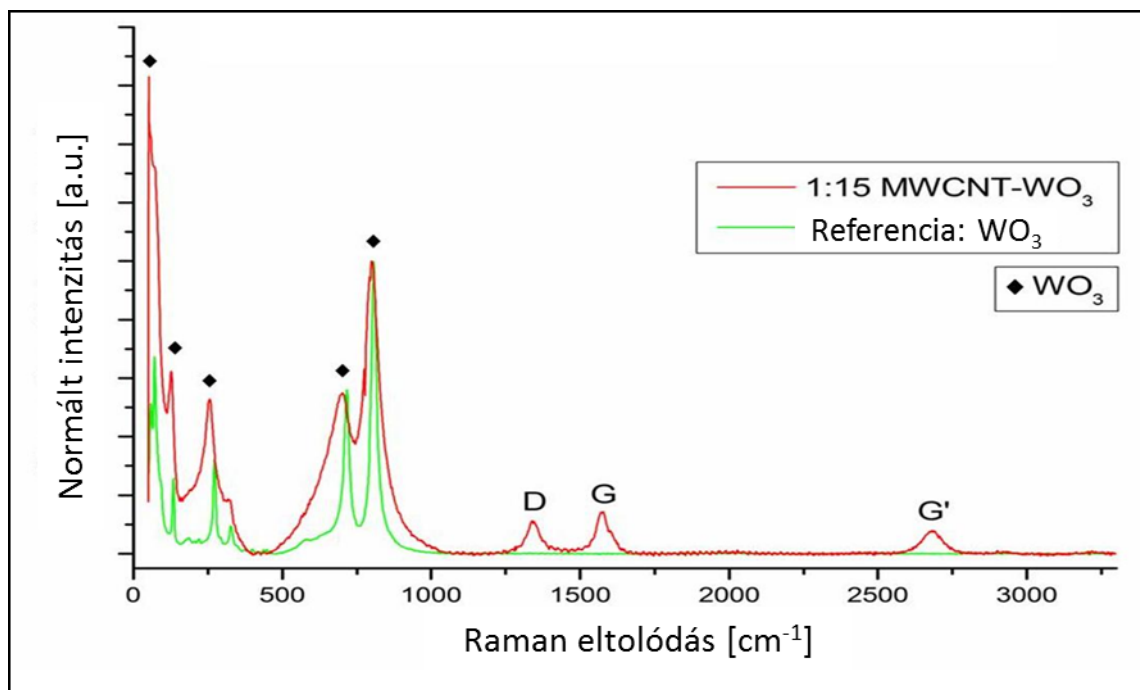


30. ábra: Acetonban és egyszerű impregnálással készített és különböző hőmérsékleteken kalcinált WO_3/MWCNT nanokompozitok reprezentatív röntgendiffraktogramja

A Raman-vizsgálatok eredménye (31. ábra) megerősítette a röntgen mérések eredményeit, ugyanis a mért spektrumokban jól kivehetőek nem csak a WO_3 -ra jellemző csúcsok, de a szén nanocsövekhez tartozó D, G és G' csúcsok is.



31. ábra: Különböző módszerekkel és oldószerekkel előállított WO_3/MWCNT nanokompozit minták Raman-elemzése



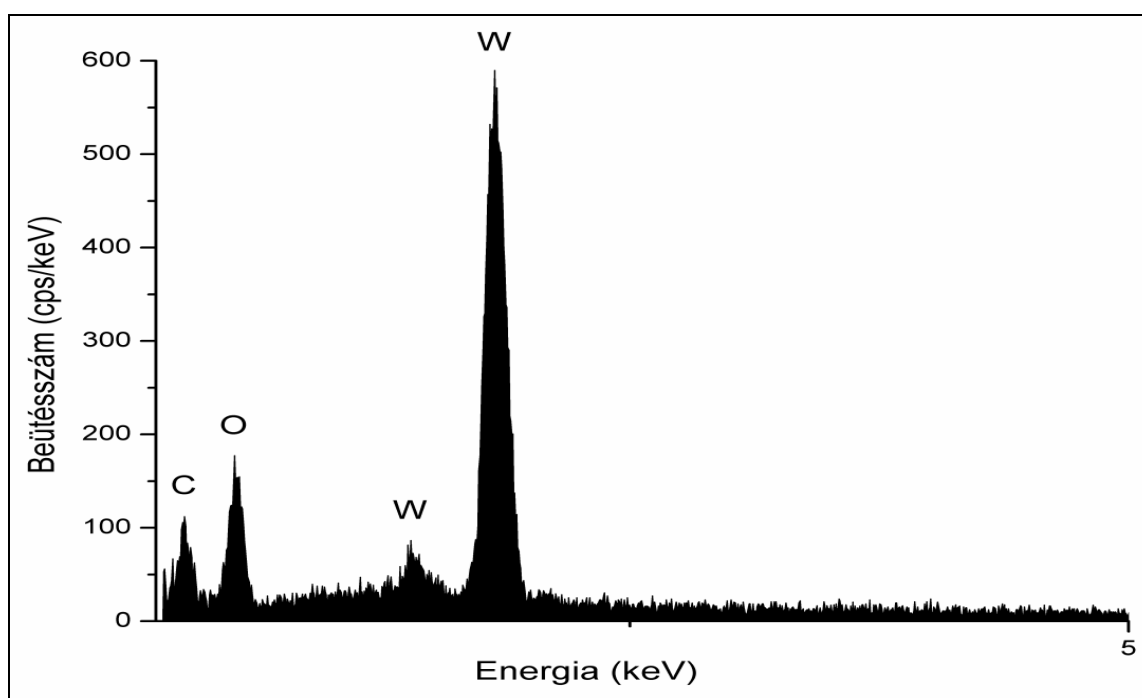
32. ábra: Acetonban és egyszerű impregnálással készített és különböző hőmérsékleteken kalcinált WO_3/MWCNT nanokompozitok reprezentatív Raman-spektruma

Az 31. ábrán az is jól látszik, hogy a spektrumok fedésbe is hozhatóak egymással, csúcsaik intenzitása és Raman-eltolódásuk is megegyezik. Ki kell emelni azonban, hogy az acetonnal és 700°C-os hőkezeléssel készült minta esetében a röntgenvizsgálat eredményeihez hasonlóan itt is tapasztalható némi eltérés a többi kompozithoz képest, mely alapvetően sávkiszélesedés formájában jelentkezik.

A 400°C, 450°C és 500°C-on hőkezelt és aceton felhasználásával készült nanokompozitok Raman-vizsgálata (32. ábra) hasonló eredményre vezetett, mint az XRD-analízis, vagyis egymással egybevágó spektrumokat rögzítettünk, így kijelenthető, hogy a kalcinálási hőmérséklet ilyen mértékű változtatása ezen a hőmérséklettartományon nem befolyásolja számottevően a kapott kompozit anyagok morfológiáját és szerkezetét.

5.2.3. Elemanalízis és infravörös spektroszkópai vizsgálat

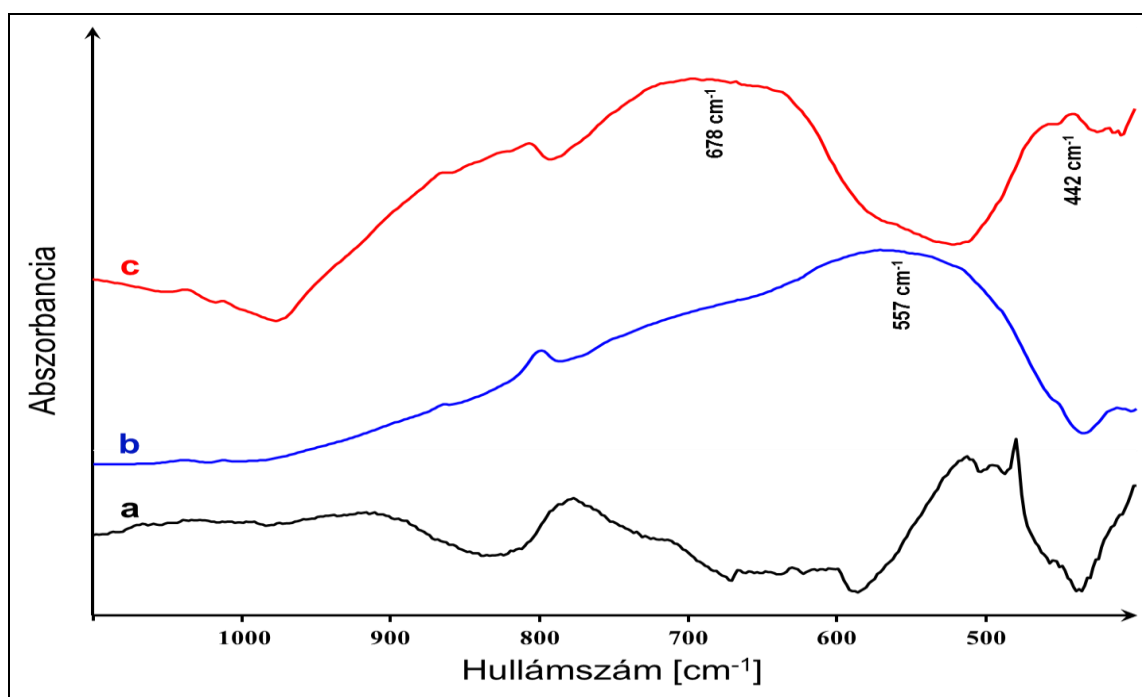
Energiadiszperzív röntgenanalízis segítségével vizsgáltuk, hogy a különböző szintézis folyamatok teljesen végbementek-e, valamint kutattuk az esetleges szennyezőanyagok jelenlétét az előállított nanokompozit mintákban. Mivel azt tapasztaltuk, hogy egyik minta esetében sincs jelen sem klór sem ammónia, így kijelenthető, hogy minden esetben mind a prekursor, mind az előállítások során képződött egyéb vegyületek (pl. ammónium-volframát) átalakultak, és a hőkezelés után csak volfrám-trioxid és szén nanocsövek vannak jelen minden termékben.



33. ábra: WO₃/MWCNT nanokompozitok reprezentatív EDX-spektruma

Mivel az összes volfrám-tartalmú minta esetében nagyon hasonló EDX-spektrumokat rögzítettünk, így a 33. ábra egy reprezentív elemanalízis eredményét mutatja be, mely az acetonnal és egyszerű impregnálással előállított, valamint 450°C-on hőkezelt WO₃/MWCNT nanokompozitról készült. Ahogy az ábrán is jól látszik, a minták csak a szén nanocsövekből származó szenet, a felületi nanorészecskékből származó volfrámot, valamint oxigént tartalmaztak. Ez utóbbi elem származhatott akár a szén nanocsövek felületén lévő funkcióscsoportokból, akár a WO₃ fedőrétegből. Az elemanalízis alapján megállapítható volt, hogy a kompozit termékek szennyezőanyagoktól mentesek, csak a kompozitok előállításához szükséges elemeket tartalmazták.

Mivel az acetonnal és az egyszerű impregnálás módszerével készült minták esetében feltételeztük, hogy valamiféle kémiai kötés is kialakult a szén nanocsövek és volfrám-trioxid nanorészecskék között, így eme teóriánk bizonyítása érdekében Fourier-transzformált infravörös spektroszkóp segítségével vizsgáltuk a 450°C-on hőkezelt nanokompozitot.



34. ábra: Az acetonnal és egyszerű impregnálással készített, 450°C-on kalcinált WO₃/MWCNT nanokompozit (c), valamint a referencia MWCNT (a) és a referencia WO₃ FT-IR-spektrumai (b)

A 34. ábrán a többfalú szén nanocsövek (a), a referencia volfrám-trioxid (b), valamint a WO₃/MWCNT nanokompozit (c) infravörös abszorpciós spektrumait láthatjuk 1100 cm⁻¹ és 400 cm⁻¹ hullámszám tartományban. Jól látható, hogy a WO₃ spektrumához tartozó 557 cm⁻¹ hullámszámú sáv a kompozit esetében eltolódott pozitív irányba 678 cm⁻¹-ig, valamint egy új, mindkét referenciaanyag spektrumából hiányzó sáv jelent meg a nanokompozit spektrumában

442 cm⁻¹-es hullámszámmal. Mindkét jelenség a kompozit-szintézis során az alkotóelemek között kialakuló kémiai kapcsolat létrejöttére utal, mindemellett pedig az új abszorpciós sáv megjelenése irodalmi adatok alapján a volfrám-trioxid fématomja és a szén nanocsövek oxigén tartalmú felületi funkciós csoportjainak oxigénje között kialakult kémiai kapcsolatról tanúskodik [158].

5.2.4. Felhasználás – fotokatalízis, gázérzékelés

A volfrám-tartalmú kompozitok jövőbeli felhasználási lehetőségei közül kettő potenciális jelöltet szeretnék megemlíteni. Bár nyugodt szívvel kijelenthetjük, hogy a titán-dioxid tartalmú kompozit anyagok sokkal inkább a fotokatalízissel foglalkozó kutatók érdeklődésének fókuszában vannak, ám a WO₃ és kompozitjai is kiváló jelöltek lehetnek efféle felhasználásra. Mindezek mellett számos egyéb fém-oxidhoz hasonlóan a volfrám-trioxid, és így kompozitjai is felhasználhatóak olyan gázérzékelők előállításához, melyek képesek különböző típusú gázok (pl. nitrogén-oxidok) kimutatására nagyobb szelektivitás és/vagy szenzitivitás mellett, mint elődeik.

Az előállított kompozitok fotokatalízisben történő felhasználási lehetőségeit mi sem bizonyíthatja jobban, mint kutatócsoportunk egy középiskolás hallgatójának – Rozsnyik Szabolcsnak (35. ábra) – a munkája és eredményei, aki egy határontúli együttműködés keretein belül nálunk végzett komoly kutatásokat, melyek során TiO₂/MWCNT, WO₃/MWCNT és TiO₂-WO₃/MWCNT nanokompozitok fotokatalitikus bontási képességét vizsgálta sikerrel vizes közegű szalicilsav tesztoldaton az 5.1.4-es alfejezetben már ismertetett módon. Laborbeli tevékenységét magam terveztem és vezettem, munkájához pedig az általunk kidolgozott módszerek segítségével készítette el a kompozit mintákat, így pl. a WO₃/MWCNT nanokompozitot acetonnal felhasználásával és az egyszerű impregnálás módszerével szintetizálta. Kutatómunkájának eredményeit számos hazai és nemzetközi tudományos fórumon bemutatta, és ezeken számos díjjal jutalmazták:

- Az XIX. Országos Tudományos és Technikai Diákalkotó Kiállításon első díjat szerzett, valamint részvételi jogot a MILSET által Szlovákiában szervezett 2014-es „European Science Expo”-ra,
- a XI. Tudományos Diákkörök Természettudományi Konferenciájának Tematikus fordulójában első helyezést ért el,
- a Hlavay József Országos Környezettudományi és Műszaki Diákkonferencia második helyezettje,

- a 23. Ifjúsági Tudományos és Innovációs Tehetségkutató Versenyen I. díj-at nyert, valamint a „Legjobb határon túli pályázó” különdíját is elnyerte, emellett pedig a jogot szerzett, hogy a 26. EU Contest for Young Scientist versenyen képviselje Magyarországot, ahol különdíjban részesült,
- Magyarország képviselője volt az USA-ban (Pittsburgh-ben) megrendezésre került Intel International Science and Engineering Fair konferencián.

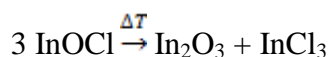
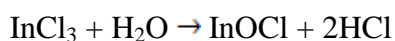


35. ábra: Rozsnyik Szabolcs bemutatja tudományos munkáját (Forrás: ec.europa.eu)

Mint említettem, a nanokompozitok további felhasználási lehetőségei közé tartozik a gázérzékelés, melynek a szén nanocsövek elektronbefogó képessége szolgáltathat alapot [57, 121, 123]. Terveink szerint kutatócsoportunk nemzetközi partnerei közül Vladimir M. Aroutiounian és csoportja, a Jereváni Állami Egyetem (Yerevan State University, Երևանի Պետական Համալսարան) kutatói fogják tesztelni az anyagokat ilyen céllal, ám az efféle együttműködésről, és a közös eredményekről a későbbiek folyamán – az $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozitok felhasználásának tárgyalásakor – az 5.3.5-ös alfejezetben térek ki majd bővebben.

5.3. A hőkezelés hatásának bemutatása $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításán keresztül

Az indium-oxid és a többfalú szén nanocsövek felhasználásával készült nanokompozitok előállítása során a kalcinálás hatásának tanulmányozását tűztem ki célul, mivel a szakirodalomban számos eltérő adat található arra vonatkozóan, hogy az In_2O_3 kristályok mekkora hőmérsékleten és milyen formában képződnek [129, 130]. Szintén szakirodalmi adatok [129] alapján az alábbi folyamatok játszódnak le indium-oxid szintézise során: az InCl_3 prekursor elreagál az oldószerként használt desztillált vízzel, és ennek eredményeként InOCl (indium-oxiklorid) köztitermék jön létre, mely a hőkezelés hatására elbomlik, és In_2O_3 -dá alakul. Az In_2O_3 kristályok tehát az alábbi kémiai reakciók során keletkeznek:

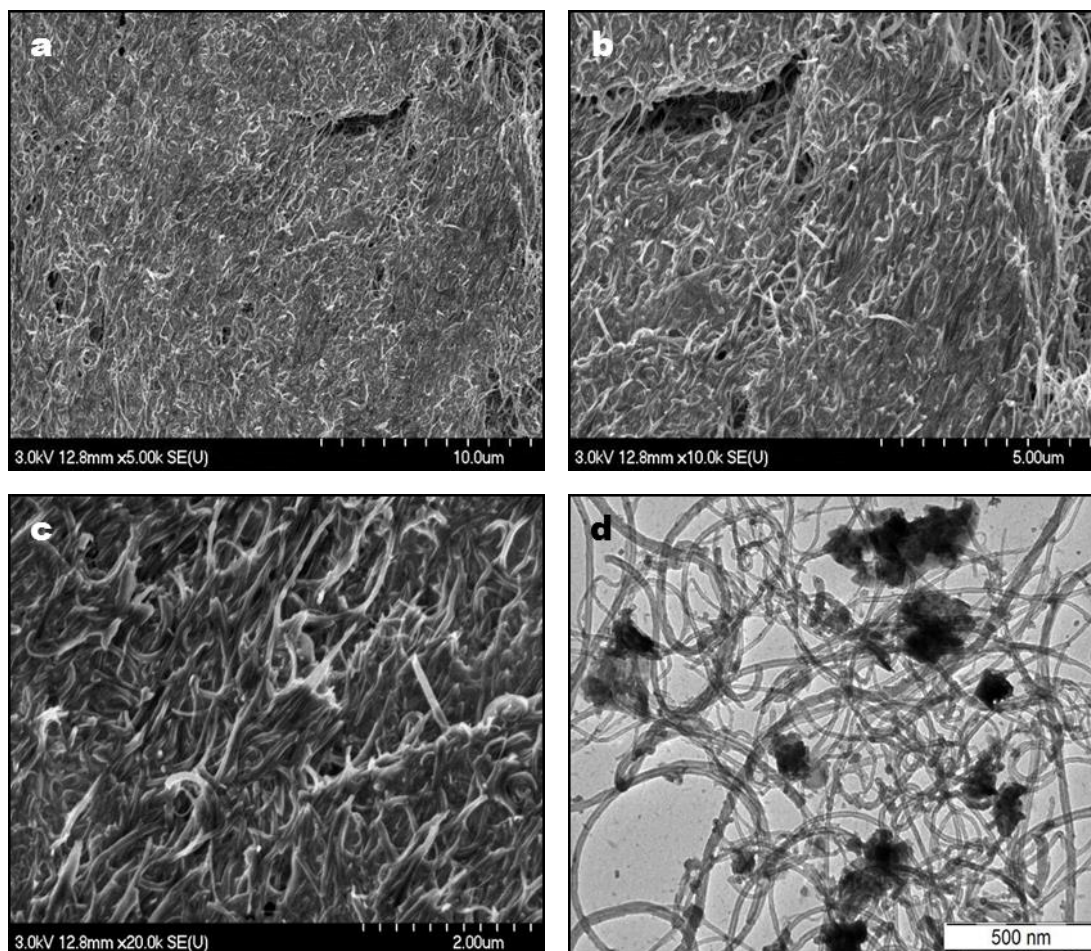


Munkánk során tehát azt tanulmányoztam, hogy ezeknek az előbb említett reakcióknak a felhasználásával, valamint különböző kalcinálási hőmérsékletek és idők alkalmazásával miként állíthatók elő $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozitok [102].

5.3.1. Elektronmikroszkópos analízis

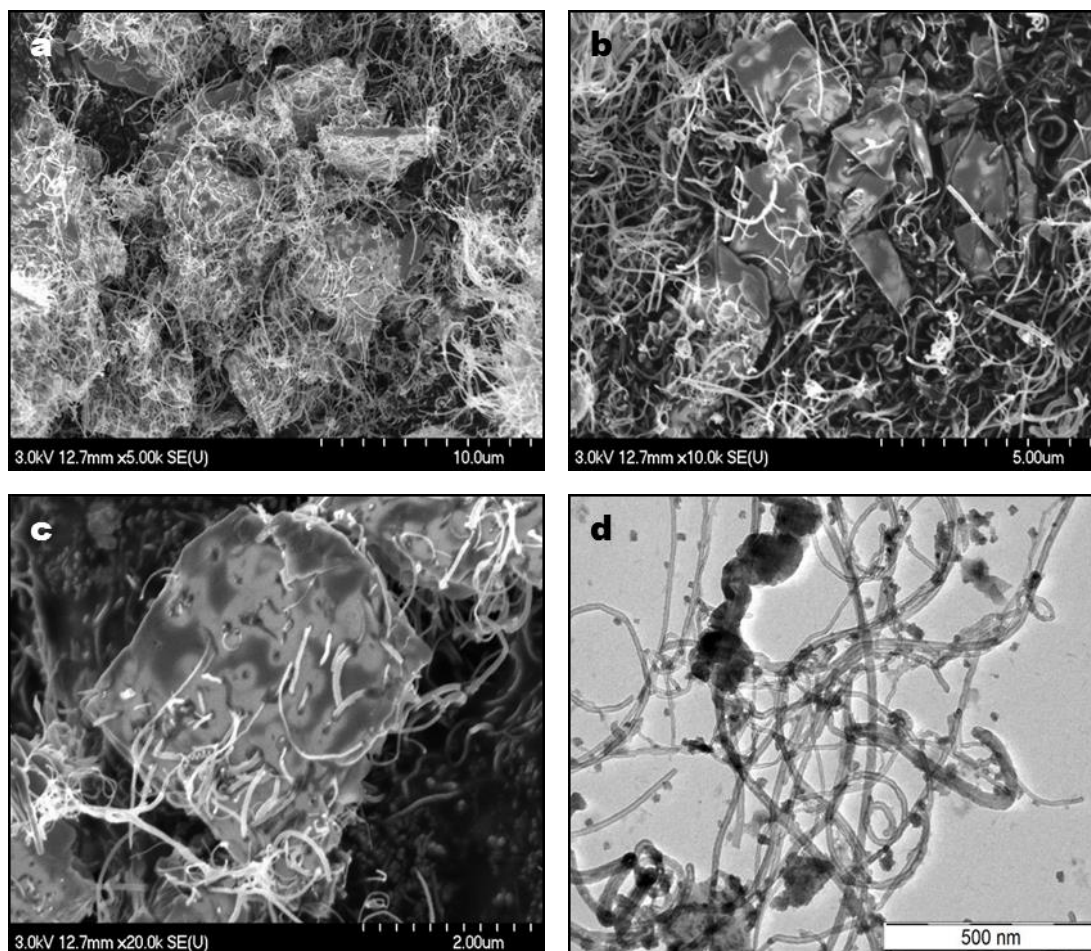
Az előállított kompozit anyagokat elsőként transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkóp segítségével tanulmányoztuk annak érdekében, hogy megállapítsuk, a különböző hőkezelési hőmérsékleteken készült minták milyen felületi morfológiával rendelkeznek.

A 300°C-on hőkezelt minta esetében a különböző nagyítású SEM felvételek (36. ábra; a, b és c) bizonyítják, hogy a szén nanocsövek felülete nagymértékben megváltozott, és egy homogén, szervesetlen fedőréteg alakult ki a felszínükön. A mintáról készített TEM kép (36. ábra; d) szintén megerősítette ennek a felületi rétegnek jelenlétét. A felvétel – illetve a későbbiek során a mintáról készített röntgendiffraktogram – elemzésével a szervesetlen réteg vastagságát is kiszámoltuk, amely átlagosan 10-12 nm-es nagyságúnak adódott. A transzmissziós EM felvételen az is jól látszik, hogy a bevont nanocsövek mellett a minta nagyobb, különálló szervesetlen aggregátumokat is tartalmaz. A mikroszkópos felvételek alapján kijelenthető, hogy az impregnálás sikeres volt.



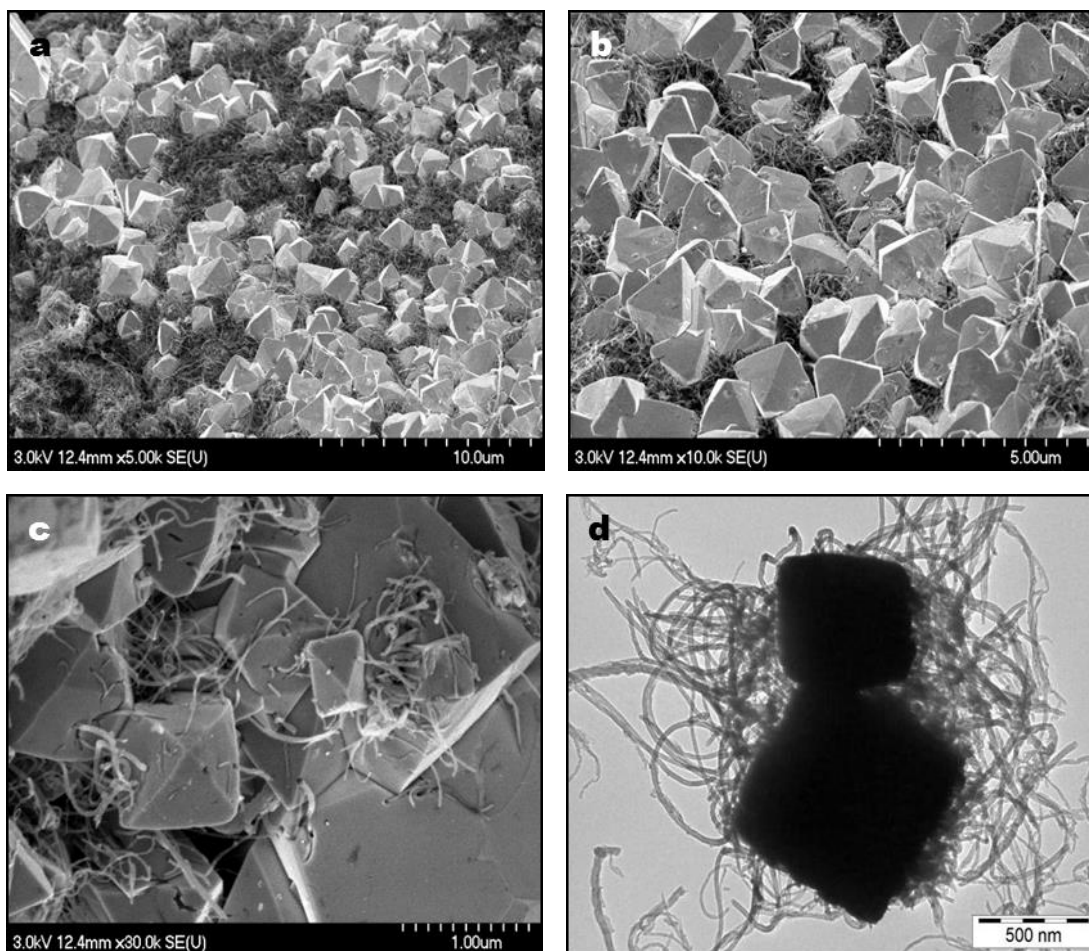
36. ábra: A 300°C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit mintáról készült különböző nagyítású SEM (a, b és c), illetve TEM (d) felvételek

Az elektronmikroszkópos felvételek a 350°C-on hőkezelt minta esetében teljesen más morfológiát mutattak ahhoz képest, mint amelyet a 300°C-os hőkezelés hatásaként tapasztaltunk. A SEM (37. ábra; a, b és c) és a TEM (37. ábra; d) felvétel(ek)en is jól látszik, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten kalcinált minta esetében megjelent felületi bevonat nagymértékben átalakult. Feltételezhetően a magasabb hőkezelési hőmérséklet hatására egy átkristályosodási folyamat indult meg a mintában, melynek eredményeként – átlagosan 10-20 nm-es nagyságú – szabálytalan alakú szervesetlen nanorészecskék, illetve nagyméretű (kb. 300-400 nm-es) kristályok jöttek létre a szén nanocsövek között, illetve azok felületéhez tapadva.



37. ábra: A 350°C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit mintáról készült különböző nagyítású SEM (a, b és c), illetve TEM (d) felvételek

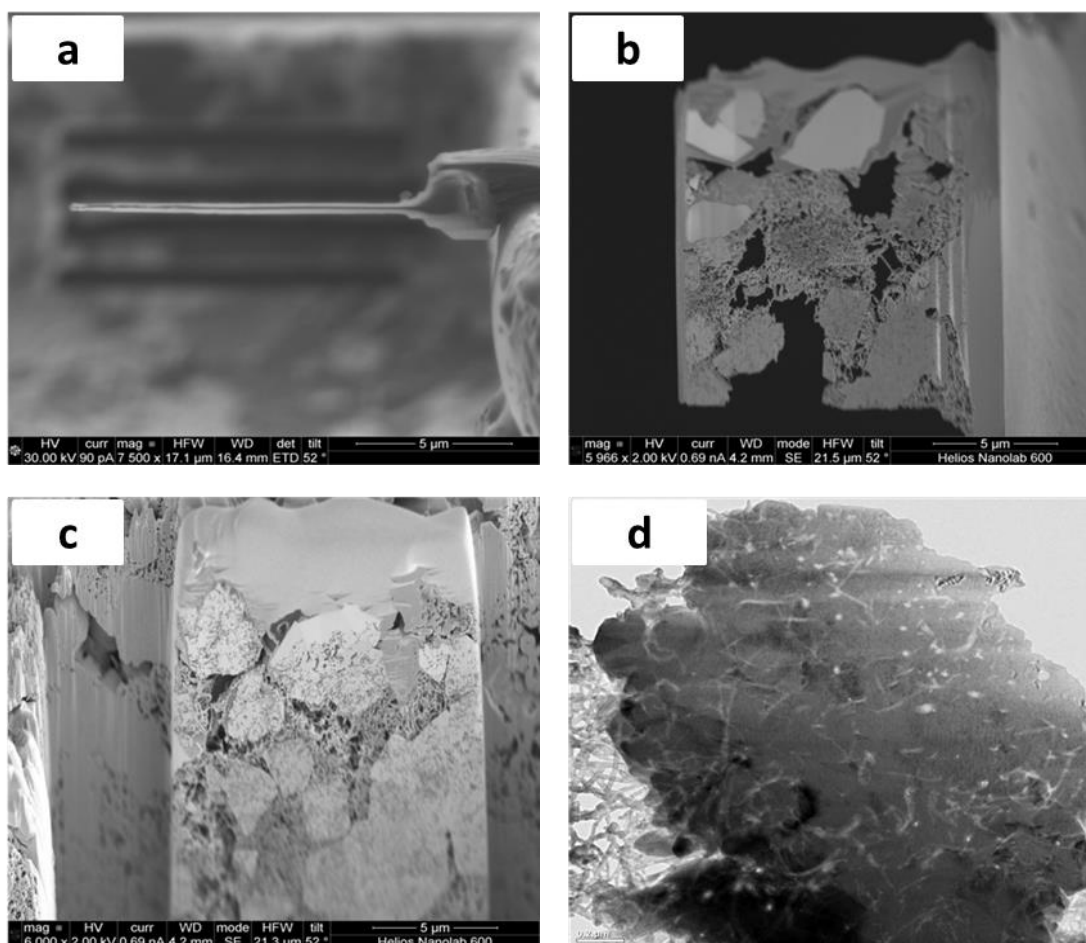
Az előbbiekhöz képest szignifikánsan eltérő eredményeket mutatott a legmagasabb alkalmazott hőmérsékleten, vagyis a 400°C-on hőkezelt minta elektronmikroszkópos elemzése. A pásztázó (38. ábra; a, b és c) és a transzmissziós (38. ábra; d) EM felvételek alapján kijelenthető, hogy a 350°C körül megindult átkristályosodási folyamat ezen a kalcinálási hőmérsékleten már teljessé vált, ugyanis a termékként kapott kompozit nagymennyiségben tartalmaz szabályos oktaéder alakú, és különböző méretű (átlagosan 200-500 nm közötti) kristályokat, melyek magukba zárták a többfalú szén nanocsöveket. A nagyobb felbontású felvételeken jól látszik, hogy az egyes szén nanocsövek kilógnak a kristályokból, illetve össze is kötik azokat.



38. ábra: A 400°C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit mintáról készült különböző nagyítású SEM (a, b és c), illetve TEM (d) felvételek

Annak érdekében, hogy részletesen tanulmányozzuk mi van a kristályokon belül, FIB (Focused Ion Beam, fókuszált ionnyaláb) technológia segítségével kivágtuk az egyik oktaéderes kristály egy kis darabját és keresztmetszeti vékonyréteg-mintát készítettünk, amit transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltunk (39. ábra). A 200 nm-es TEM felvételen (d) jól kivehetőek a sötét kristálytól kontrasztosan eltérő fényesebb vonalak, melyek a szén nanocsövek jelenlétét jelzik, vagyis a kompozit-szintézis során a kristályok valóban körbenőtték a szén nanocsöveket, így okkal feltételeztük, hogy tényleges kémiai kapcsolat jött létre az In_2O_3 és a MWCNT-ek között. E kémiai kötés további bizonyítására FT-IR vizsgálatot is végeztünk, mely eredményeket az 5.3.3-as alfejezetben részleteikbe menően is ismertetni fogom.

Fontos kiemelnem, hogy mind a FIB-mintakészítés, mind a vizsgálat egy nemzetközi együttműködés révén a Dán Műszaki Egyetemen (Technical University of Denmark) valósult meg Balogh Zoltán közreműködésével.

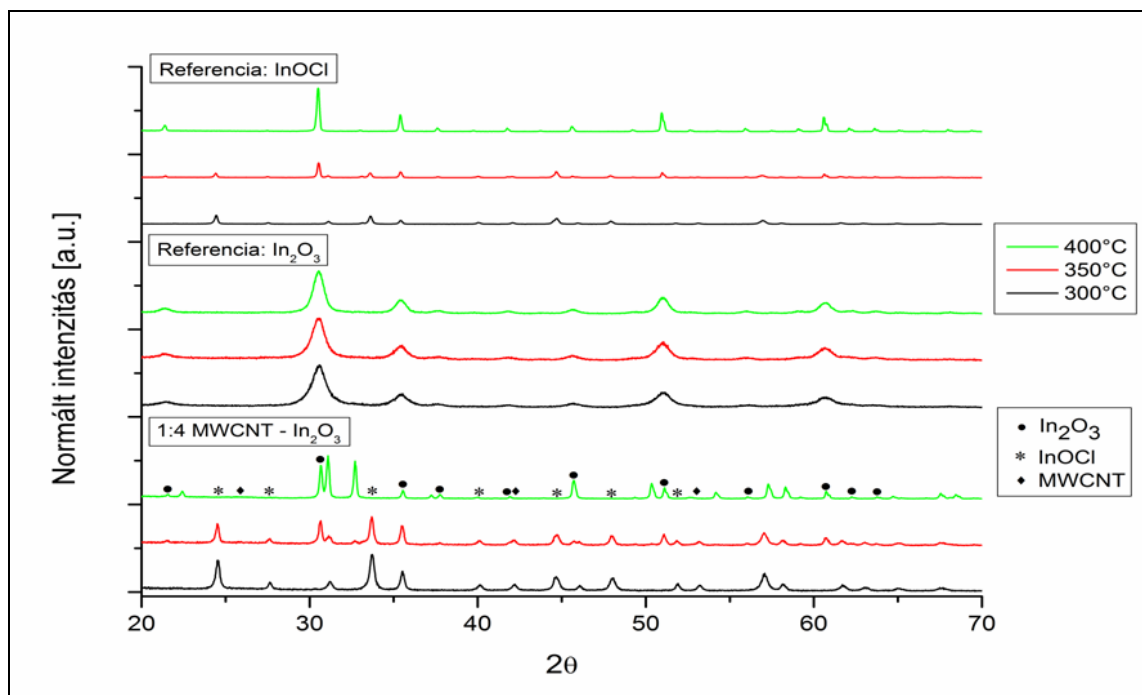


39. ábra: A 400°C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit vékonyréteg-mintájának elektronmikroszkópos analízise (a, b és c – 5 μm ; d – 200 nm)

5.3.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat és Raman-analízis

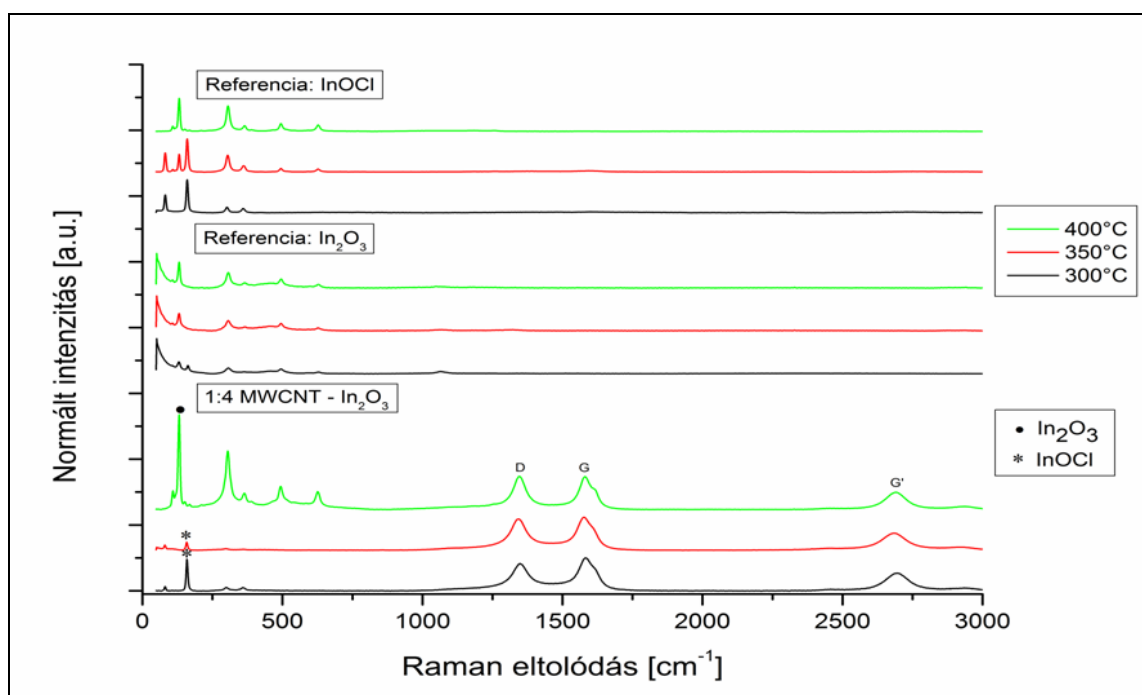
Azt, hogy az előállított kompozitokban milyen típusú szervesetlen anyagok alakultak ki, valamint hogy ezek milyen szerkezettel és kristályformával rendelkeznek, a minták XRD, illetve Raman-mikroszkópos vizsgálatával állapítottuk meg. A teljes körű elemzés érdekében – a fentebb említett reakciókból kiindulva – InOCl és In_2O_3 referenciamintákat is készítettünk.

A 300°C-os hőkezelés segítségével előállított kompozit diffraktogramját a referenciaanyagokéval összevetve (40. ábra, fekete görbe) – a reflexiók csúcsok nagyfokú egyezése alapján – megállapítható, hogy a mintában a szén nanocsövek felületén kialakult homogén szervesetlen réteget indium-oxiklorid alkotja, és a csövek felülete ennek az anyagnak a megtapadása révén változott meg drasztikusan. A minta diffraktogramjában az InOCl -ra jellemző reflexiókhoz tartozó Miller-indexek a következők: $24,44^\circ$ -(101), $27,53^\circ$ -(011), $33,63^\circ$ -(012), $35,40^\circ$ -(111), $40,04^\circ$ -(103), $42,05^\circ$ -(013), $44,71^\circ$ -(200), $45,98^\circ$ -(201), $47,90^\circ$ -(113), $51,75^\circ$ -(020), $53,10^\circ$ -(021), $57,03^\circ$ -(022), $58,02^\circ$ -(121).



40. ábra: Különböző hőmérsékleteken hőkezelt indium-tartalmú nanokompozitok XRD vizsgálata

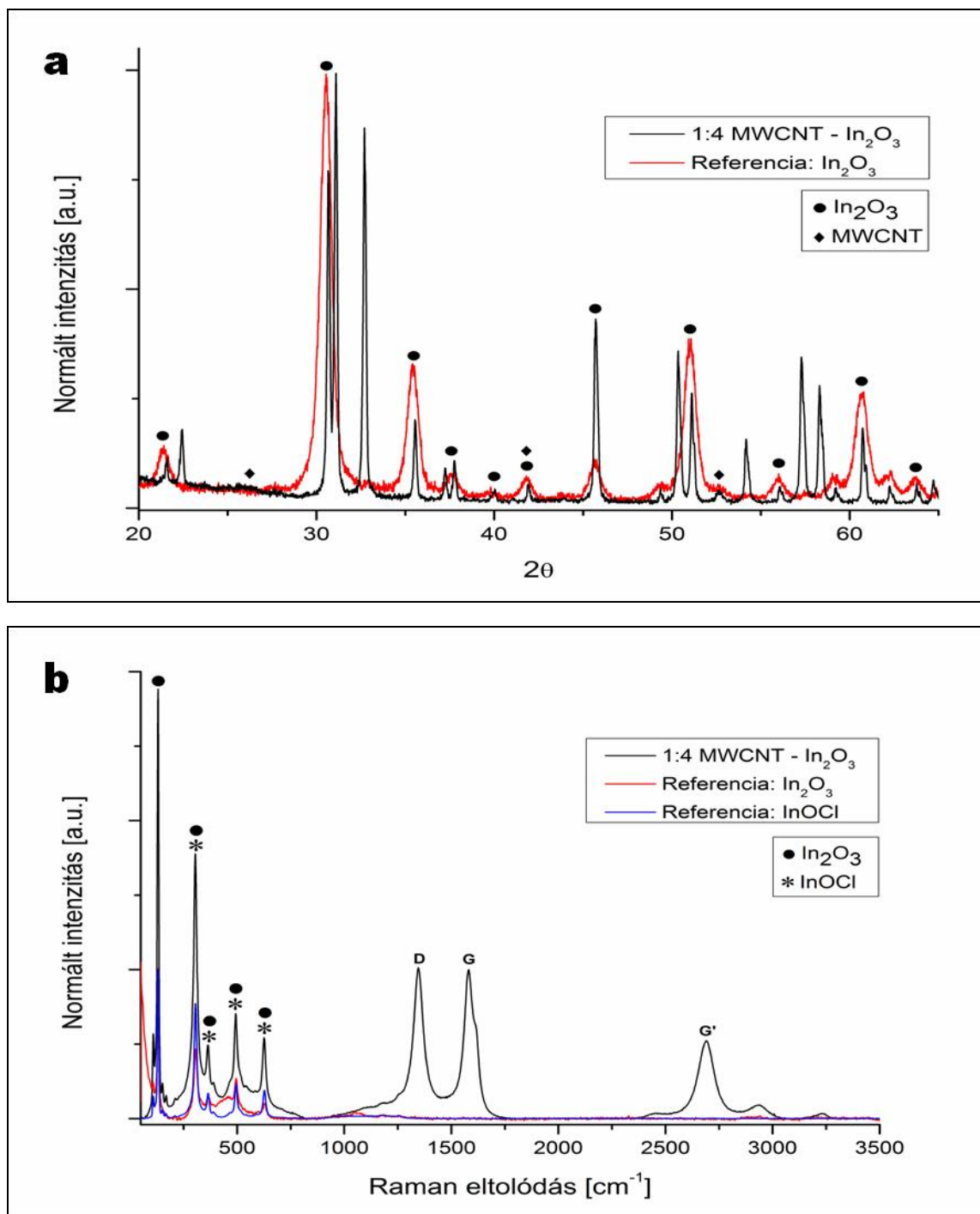
A Raman-spektrumok hasonló elemzése (41. ábra, fekete görbe) szintén alátámasztotta az előbbieket, mivel a minta spektrumában – a MWCNT-kre jellemző D, G, és G' csúcsokon kívül – az indium-oxikloridra jellemző csúcsok jelentek meg. Mindez azt is jelenti, hogy a 300°C-os kalcinálási hőmérséklet nem elegendő kristályos indium-oxid előállításához.



41. ábra: Különböző hőmérsékleteken hőkezelt indium-tartalmú nanokompozitok Raman-analízise

Mint ahogy az már az elektronmikroszkópos vizsgálat során is megállapítható volt, a 350°C-on hőkezelt minta eltérő szerkezetet mutatott az alacsonyabb hőmérsékleten kalcinált kompozitéhoz képest. Ez a szerkezeti változás az XRD- és a Raman-eredményekkel is jól bizonyítható (40. és 41. ábra, piros görbe), mert bár az InOCl – mind a diffraktogram, mind a spektrum alapján – még mindig nagy mennyiségben van jelen a mintában, itt már az In₂O₃ jelenléte is kimutatható kisebb mennyiségben. Erre utalnak az indium kristályos oxid-formájára jellemző reflexiók [30,51°-(222), 37,63°-(411), 51,02°-(440), 60,68°-(622), 63,73°-(444)] megjelenése a röntgendiffraktogramban. Ezek alapján úgy gondolom, hogy a megemelt kalcinálási hőmérséklet hatására beindult átkristályosodási folyamat során az indium-oxiklorid egy része indium-oxiddá alakult át, azonban ez a hőmérséklet is még túl alacsonynak bizonyult a szabályos kristályformák létrejöttéhez.

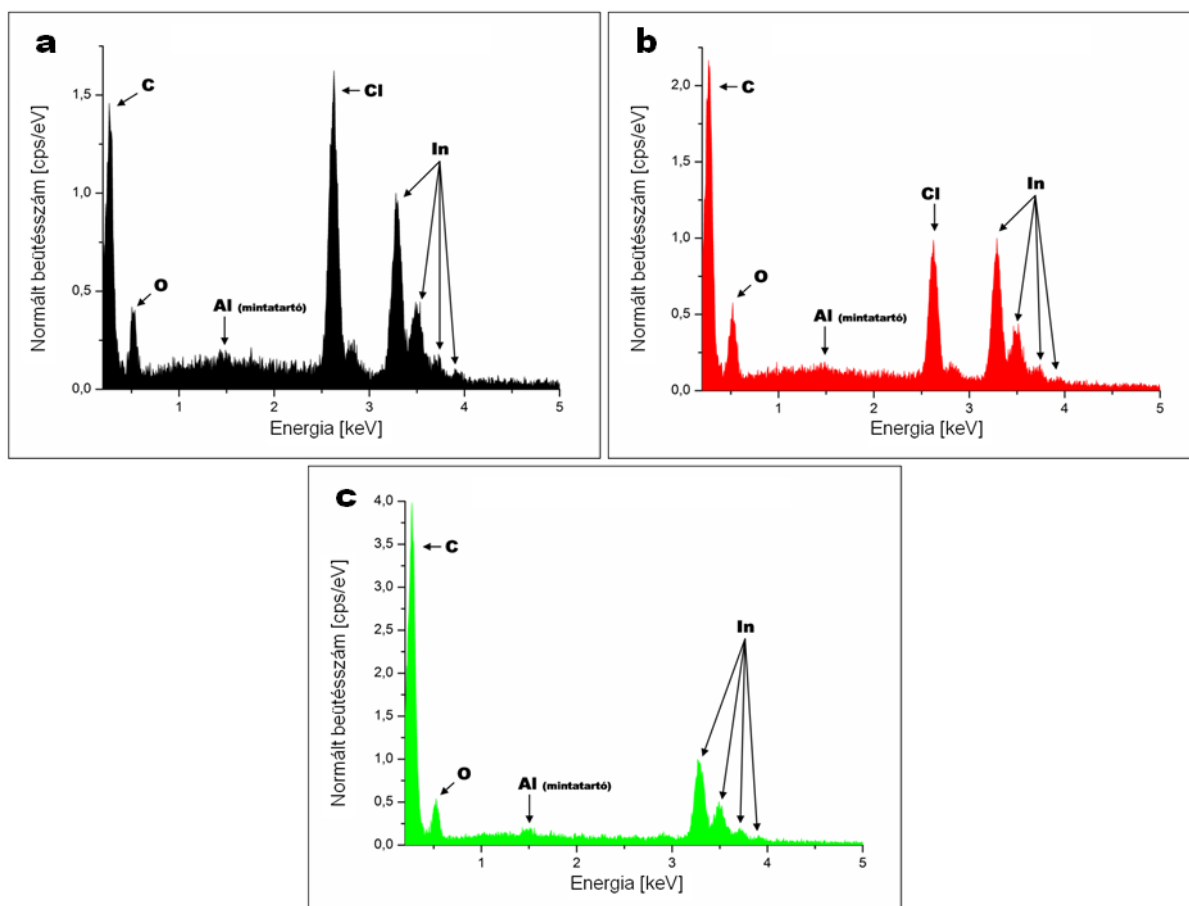
A legmagasabb kalcinálási hőmérséklet (400°C) hatására kialakult kompozit nagymértékben eltérő szerkezettel rendelkezik az előző két mintához képest. A diffrakciós elemzéssel (42. ábra; a) bizonyítható, hogy a mintában nagy mennyiségben képződött szabályos, oktaéder alakú kristályokat In₂O₃ építi fel, ugyanis a kompozit mintához tartozó reflexiós csúcsok az indium-oxid referenciamintáéval mutattak nagyfokú egyezést [21,33°-(211), 30,51°-(222), 35,42°-(400), 37,63°-(411), 41,87°-(332), 45,76°-(431), 51,02°-(440), 55,93°-(611), 60,68°-(622), 63,73°-(444)], míg az indium-oxikloridra jellemző reflexiók eltűntek a diffraktogramból. A Raman-analízis (42. ábra; b) alátámasztja mindezt, mivel a minta spektrumában már az In₂O₃-hoz tartozó csúcsok a dominánsak. Kijelenthető, hogy az alkalmazott hőmérsékletek közül a 400°C már elegendően magasnak bizonyult kristályos formájú In₂O₃/MWCNT nanokompozitok előállításához.



42. ábra: 400°C-on hőkezelt $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ kompozit röntgendiffrakciós (a) és Raman-vizsgálata (b)

5.3.3. Elemanalízis, valamint termogravimetriás és infravörös spektroszkópiai vizsgálat

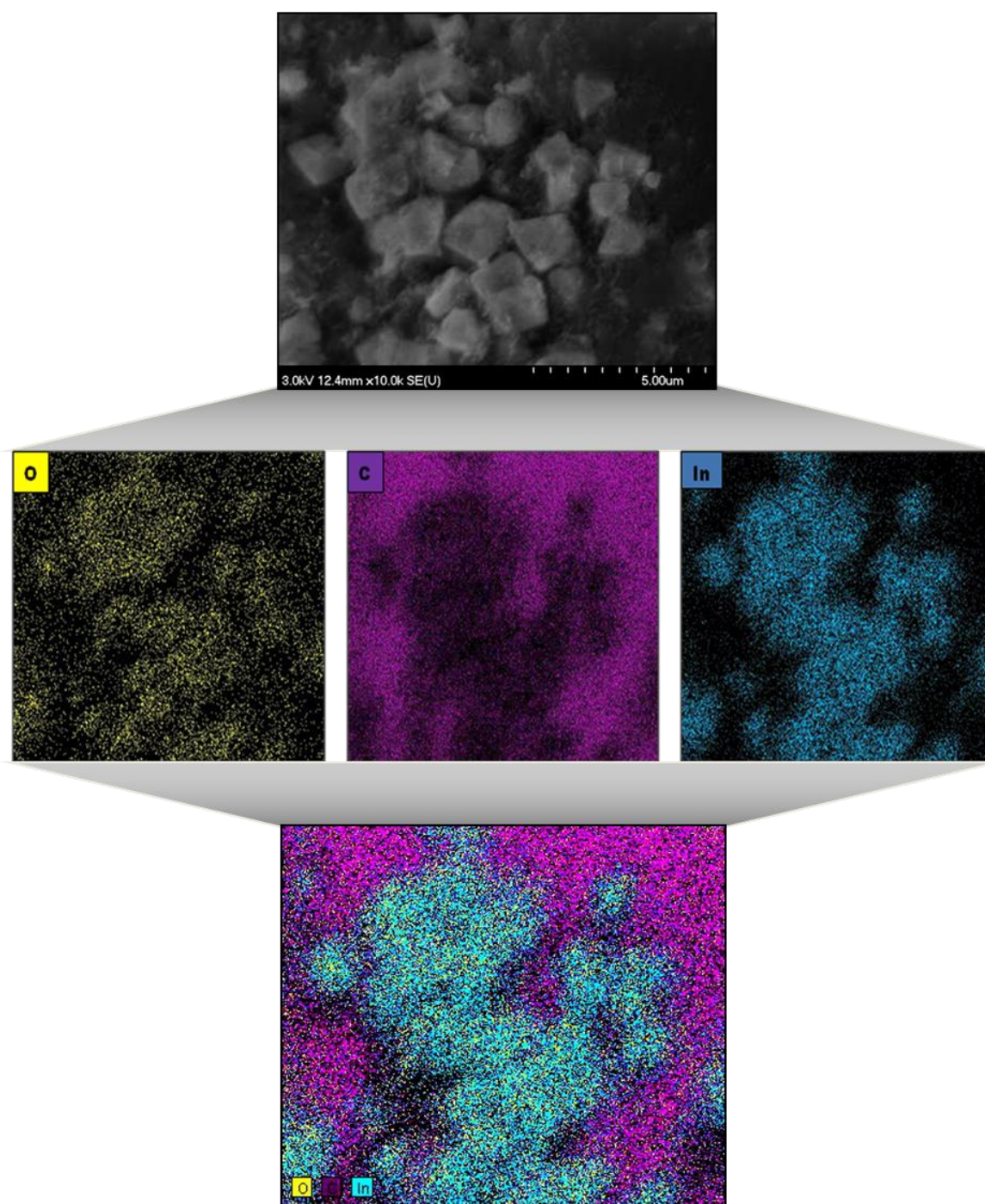
Az előállított kompozit termékek átfogó elemzése érdekében energiadiszperzív röntgenanalízis segítségével vizsgáltuk, hogy milyen kémiai elemeket tartalmaznak az egyes minták, illetve hogy ezek mennyisége miként változik az különböző hőmérsékletű kalcinálás hatására.



43. ábra: A 300 (a), a 350 (b), illetve a 400 (c) °C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozit minták EDX-analízise

Ahogy az a fentebbi ábrákon is jól látszik, minden kompozit körülbelül azonos mennyiségben tartalmazott az oldószerből (és/vagy a szén nanocsövek felületén lévő funkciós-csoportokból) származó oxigént, a prekursorból származó indiumot, illetve a szén nanocsövekből származó szenet (bár ez utóbbi elemhez tartozó jel eltérő intenzitásokkal szerepelt az egyes spektrumokban, de az eltérést nagy valószínűséggel a mérési pontok különbözősége okozhatta). A hőkezelés hatására a prekursorból származó klór mennyisége változott a kompozitokban: a 300°C-on hőkezelt minta esetében még nagy mennyiségben volt jelen (43. ábra; a), majd a 350°C-os hőkezelés hatására már csökkent a mennyisége (43. ábra; b), és a 400°C hatására már teljesen eltűnt a rendszerből (43. ábra; c). Ezek a változások jól magyarázhatók a korábban tapasztalt $\text{InCl}_3 \rightarrow \text{InOCl}$, illetve az $\text{InOCl} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$ anyagátalakulásokkal.

Mivel a legvalószínűbb jövőbeli felhasználás – vagyis a gázérzékelés – szempontjából az eddig elvégzett vizsgálatok alapján a kristályos indium-oxidot tartalmazó, 400°C-on hőkezelt MWCNT-nanokompozit mutatkozott a legmegfelelőbbnek, így arról a mintáról egy részletes elem térkép is készült (44. ábra).

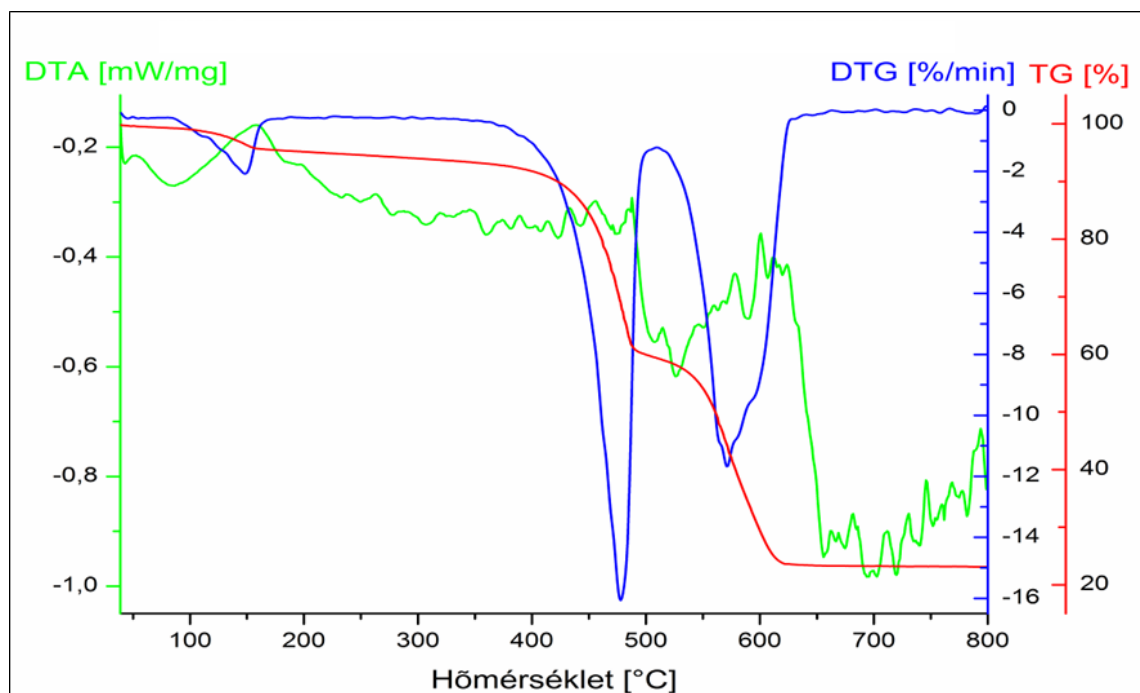


44. ábra: A kristályos In₂O₃/MWCNT nanokompozitról készült részleges, illetve teljes elemtérképek

A felvételeken is jól látszik, hogy azokon a helyeken, ahol kristályos indium-oxid alakult ki a mintában, ott – nem meglepő módon – mind az indium (In), mind az oxigén (O) feldúsult, továbbá szén (C) is jelen van, mely a szén nanocsövek jelenlétét jelzi a kristályokon belül. Mivel a mérés során detektált karakterisztikus röntgensugárzás csak 0,5-1 mikrométeres mélységből származik, a létrejött kristályok mérete azonban eléri a több száz nanométert is, így a szénre vonatkozóan detektált jel csak az oktaéderek belsejéből érkezhett. Mindez jól

bizonyíthatja, hogy kémiai kötés alakult ki az In_2O_3 és a MWCNT-k között, melynek eredményeként a csövek egy része „beágyazódott” a kristályokba.

Annak érdekében, hogy megállapítsuk, milyen tömegveszteségekkel, illetve fázisátalakulásokkal jár, ha egy még hőkezelés nélkül előállított kompozit mintát a kalcinálás hőmérsékleténél jóval magasabbra izzítunk, egy termogravimetriás analízist is elvégeztünk (800°C-ig, levegő atmoszférában).

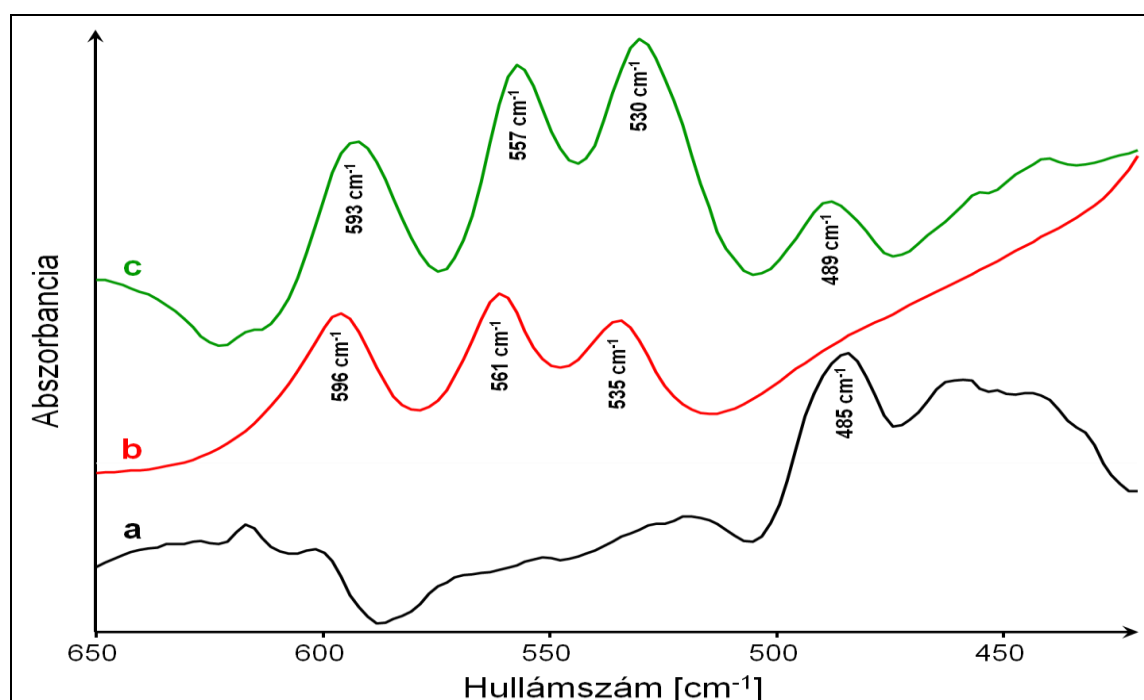


45. ábra: Egy hőkezeletlen indium-tartalmú nanokompozit minta TG-vizsgálata

Ahogy az a 45. ábra TG (piros) illetve DTG (kék) görbájén is látszik, 100°C után egy kisebb mértékű tömegveszteség történt, mely az előállítás során alkalmazott vizes közeg miatt az oldószer maradványainak gázformában történő eltávozásával magyarázható. Ennél jóval intenzívebb (-16,06 %/min-es) tömegcsökkenés ment végbe kb. 420°C-tól kezdődően, ami feltételezéseim szerint megfelel az InOCl bomlási folyamatának, mely során a klór eltávozott a rendszerből. Mindez egybevág a DTA (zöld) görbe meredeken csökkenő változásával, ami exoterm folyamat lejátszódását jelzi, mely nagy valószínűséggel az In_2O_3 kikristályosodása. Úgy gondolom, hogy a készülék 20°C/min-es felfűtési sebessége túl gyorsnak bizonyult, így az eredeti 3 órás hőkezelés hatására végbemenő bomlási és (át)kristályosodási folyamatok a rövid expozíciós idő miatt késleltetve, csak magasabb hőmérsékleten tudtak beindulni. Az ábrán még az is látható, hogy az 500°C elérése után egy újabb nagymértékű (-11,64 %/min-es) tömegveszteség tapasztalható a mintában, mely már a többfalú szén nanocsövek égését

jelzi, illetve az is, hogy kb. 620-630°C környékén egy újabb, nagymértékben exoterm folyamat játszódott le, mely valószínűsíthetően az indium-oxidnak egy másik kristályformájába történő átalakulásával magyarázható.

Mivel mind az elektronmikroszkópos vizsgálatok, mind az elemanalízis során felmerült, hogy valamiféle kémiai kötés is kialakult a szén nanocsövek és az indium-tartalmú szervetlen komponensek között, így e feltételezésünk bizonyítása érdekében Fourier-transzformált infravörös spektroszkóp segítségével vizsgáltuk az előállított nanokompozitokat.



46. ábra: A 300 (a), illetve a 400 (c) °C-on hőkezelt indium-tartalmú kompozitok, valamint a referencia indium-oxid (b) FT-IR-spektrumai

A 46. ábrán az InOCl/MWCNT nanokompozit (a), a referencia In₂O₃ (b), valamint az In₂O₃/MWCNT nanokompozit (c) infravörös abszorpciós spektrumait láthatjuk 650 cm⁻¹ és 400 cm⁻¹ hullámszám tartományban (a referencia MWCNT spektrumát a 34. ábra szemlélteti). Az In₂O₃/MWCNT kompozit esetében jól kivehető az indium-oxidra jellemző 3 csúcs a 600 cm⁻¹ és 500 cm⁻¹ hullámszámú sávban, míg az is jól megfigyelhető, hogy egy új, mindkét referenciaanyag spektrumából hiányzó sáv jelent meg a nanokompozitok spektrumaiban 485 cm⁻¹ és 489 cm⁻¹-es hullámszámnál, mely a szintézis során az alkotóelemek között kialakuló kémiai kapcsolat létrejöttére utal, már az indium-oxiklorid esetében is. Mindezek fényében, illetve szakirodalmi adatok alapján [158, 159] úgy gondolom, hogy az új abszorpciós sáv megjelenése az indium-tartalmú szervetlen

komponensek fématomjai és a szén nanocsövek oxigén tartalmú felületi funkciós csoportjainak oxigénjei között kialakult kémiai kötésről tanúskodik.

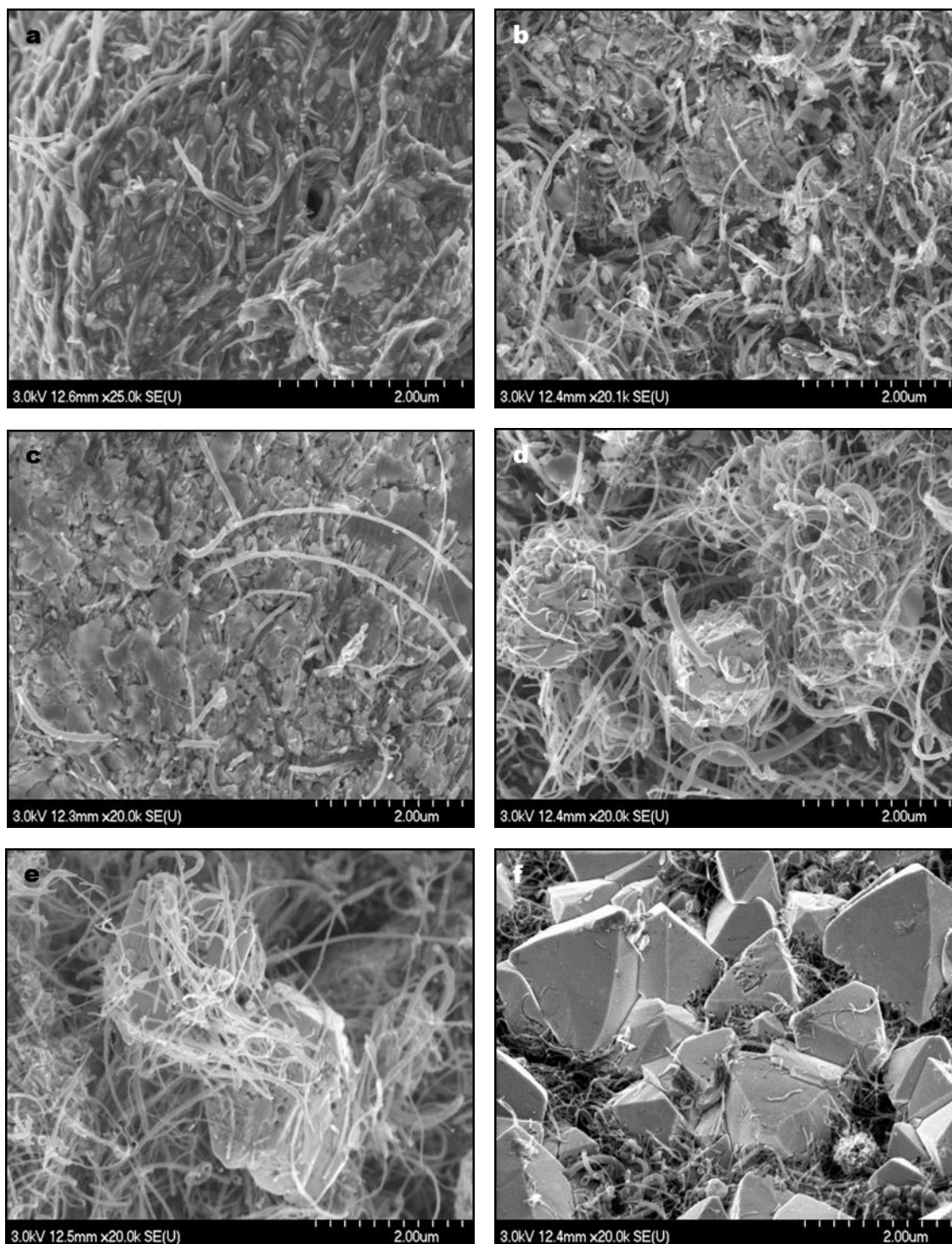
5.3.4. A hőkezelés időtartamának vizsgálata

Miután munkánk során megállapítottuk, hogy az alkalmazott hőmérsékletek közül a 400°C-os kalcinálási hőmérséklet a legideálisabb $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozit előállításához, azt is megvizsgáltuk, hogy ennek a kompozitnak a kialakulásához milyen hosszú expozíciós idő szükséges, továbbá hogy a kristálméret befolyásolható-e a hőkezelés időtartamával. Ehhez a szintézis során kapott fekete porszerű termék kis részleteit különböző hosszúságú ideig hősokknak vetettük alá, vagyis a mintákat 400°C-ra felfűtött kemencébe helyeztük 5, 10, 20, 40, illetve 90 percre külön-külön. A kapott termékeket pásztázó elektronmikroszkóppal, és röntgendiffraktométerrel vizsgáltuk, az eredményeket pedig a korábban 300°C, 350°C, valamint 400°C-on 3 órás (180 perces) hőkezelés segítségével előállított minták eredményeivel vetettük össze.

A viszonylag rövid ideig (5, 10, illetve 20 percen át) kalcinált minták mind a SEM felvételek (47. ábra; *a, b és c*), mind pedig az XRD eredmények alapján a 300°C-on kalcinált kompozittal mutatták a legnagyobb hasonlóságot. Megállapítható, hogy e minták esetében is az indium oxiklorid formájában volt jelen a rendszerben – mivel a diffraktogramok nagymértékben megegyeztek a 300°C-os mintáéval –, továbbá hogy a szén nanocsövek felületén egyfajta fedőréteg alakult ki. Ez a borítás nem volt olyan homogén, mint a 300°C-os hőkezelés esetében, az InOCl inkább nagyobb aggregátumokat hozott létre a mintában.

A 40 percen keresztül történő hőkezelés (47. ábra; *d*) az előzőektől eltérő, újfajta eredményeket hozott, ugyanis a mintában – hasonlóan a 350°C-on történő hőkezeléshez – az InOCl bomlásnak indult, és egy átkristályosodási folyamat során nagyobb, de szabálytalan In_2O_3 -kristálydarabok kezdtek kialakulni. Mindezt jól alátámasztja az is, hogy a minta diffraktogramja a 350°C-on hőkezelt mintáéval mutatott nagyfokú egyezést.

Bár az eredeti 3 órán át történő kalcinálás során előállított $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozittal az XRD eredmények alapján a 90 perces hőkezelés mutatta a legnagyobb egyezést, az elektronmikroszkópos felvételeken (47. ábra; *e és f*) jól látszik, hogy a mintában még az indium-oxid kikristályosodása nem fejeződött be teljesen, mert bár nagyobb és közel szabályos részecskék kezdtek kialakulni, még nem jöttek létre nagymennyiségben az In_2O_3 (korábban tapasztalt) oktaéder alakú kristályai.



47. ábra: 400°C-on, különböző ideig hőkezelt indium-tartalmú kompozitokról készült SEM felvételek: 5 min (a), 10 min (b), 20 min (c), 40 min (d), 90 min (e) és 180 min (f)

Mindezek alapján úgy gondolom, hogy a szabályos indium-oxid kristályok keletkezéséhez, és így a megfelelő $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozit előállításához, elegendően hosszú, minimum 1,5 órás, vagy annál hosszabb (esetemben 3 órás) expozíciós időre van szükség.

5.3.5. Felhasználás – gázérzékelés

Ahogy azt már a szakirodalmi összefoglalóban is említettem, számos tudományos kutatás célja olyan fém-oxid alapú anyagok kifejlesztése, melyek segítségével nagyobb szenzitivitással és/vagy szelektivitással rendelkező gázérzékelők fejleszthetők ki, lehetőleg minél kisebb méretben.

Kutatócsoportunk nemzetközi együttműködései révén a Jereváni Állami Egyetem kutatói (Vladimir M. Aroutiounian és csoportja) már számos egyéb általunk készített kompozitot teszteltek sikerrel különböző gázok kimutatásához. Ezek az érzékelők a detektálni kívánt gáz hatására megváltozó elektromos ellenállás mérésén alapulnak, és segítségükkel jól mérhetőek pl. illékony és nem illékony szerves vegyületek, vagy éppen hidrogén. A fém-oxid alapú szén nanocső nanokompozitok hatékonyabb gázérzékelését a MWCNT-k bizonyított elektronbefogó képessége segíti elő, mivel ez által kisebb mértékű ellenállás-változások is kimutathatóvá vál(hat)nak [100, 101].

Véleményünk szerint az előállított kompozitokban a többfalú szén nanocsövek és az indium-tartalmú szervesetlen komponensek között kialakult kémiai kapcsolat a komponensek olyan szinergizmusát okozza, mely kiváló jelöltekké teszi őket a gázérzékelés területén történő alkalmazásra pl. NO_x, O₃ és CO kimutatásához, ám meg kell jegyeznem, hogy az anyagok tesztelése egyelőre jövőbeli céljaink között szerepel.

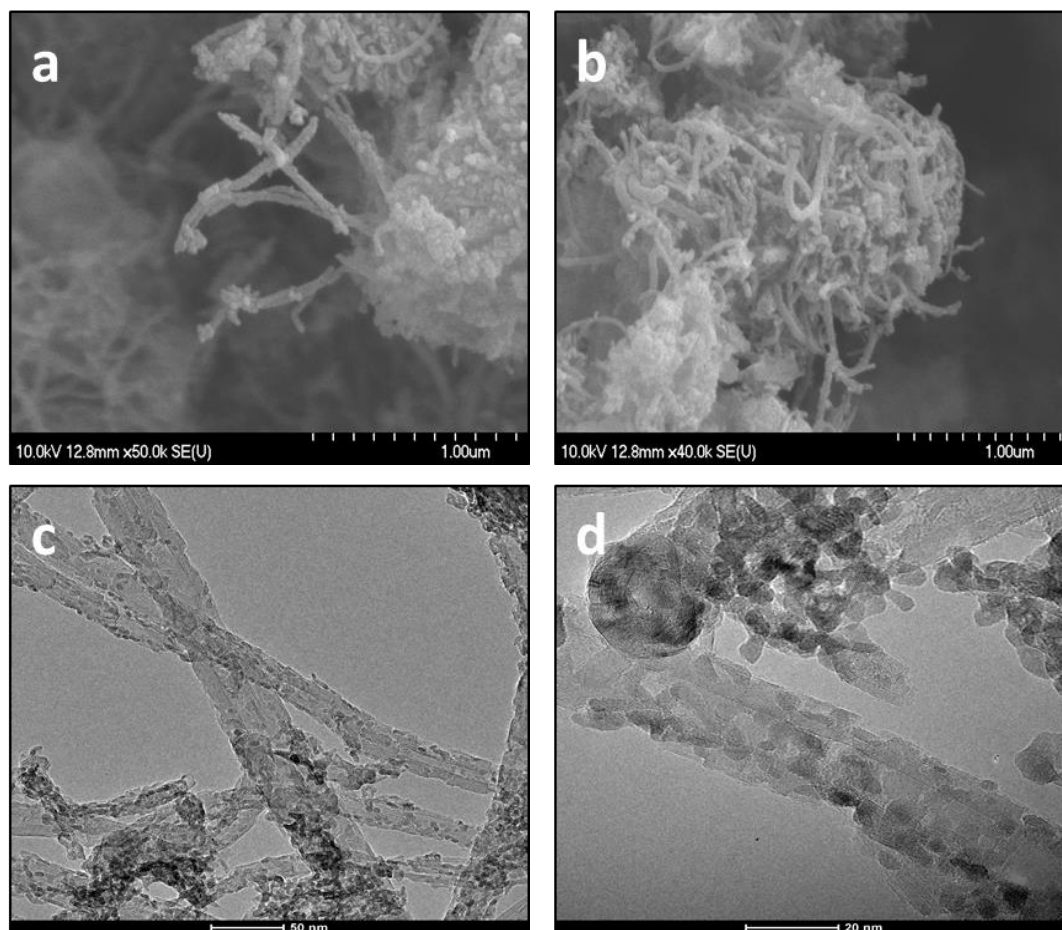
5.4. Az előállítási módszer hatásának bemutatása ZrO₂/MWCNT nanokompozitok előállításán keresztül

A cirkónium-tartalmú nanokompozitok előállítása során elsősorban a különböző szintézis módszerek [gyors hidrolízis (csepegtetéssel és összeöntéssel), lassú hidrolízis és szolvotermális eljárás] összehasonlítását tűztem ki célul. Kutatásaim legfőbbképp arra irányultak, hogy a fent említett szintézis módszerek miként befolyásolják a kapott kompozit termékek szerkezetét. Ki kell azonban emeljem, hogy e kutatás még aktív vizsgálati fázisban van, így egyes anyagkarakterizáló vizsgálatok (pl. Raman-mikroszkópiás elemzés) elvégzése későbbi tervek között szerepel.

5.4.1. Elektronmikroszkópos analízis

Az előállított kompozit anyagokat elsőként transzmissziós- és pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk annak érdekében, hogy megállapítsuk, a különböző előállítási módszerekkel készült minták milyen felületi rétegmorfológiával rendelkeznek. Az alkalmazott szintézismódszerek közül elsőként a gyors hidrolízissel

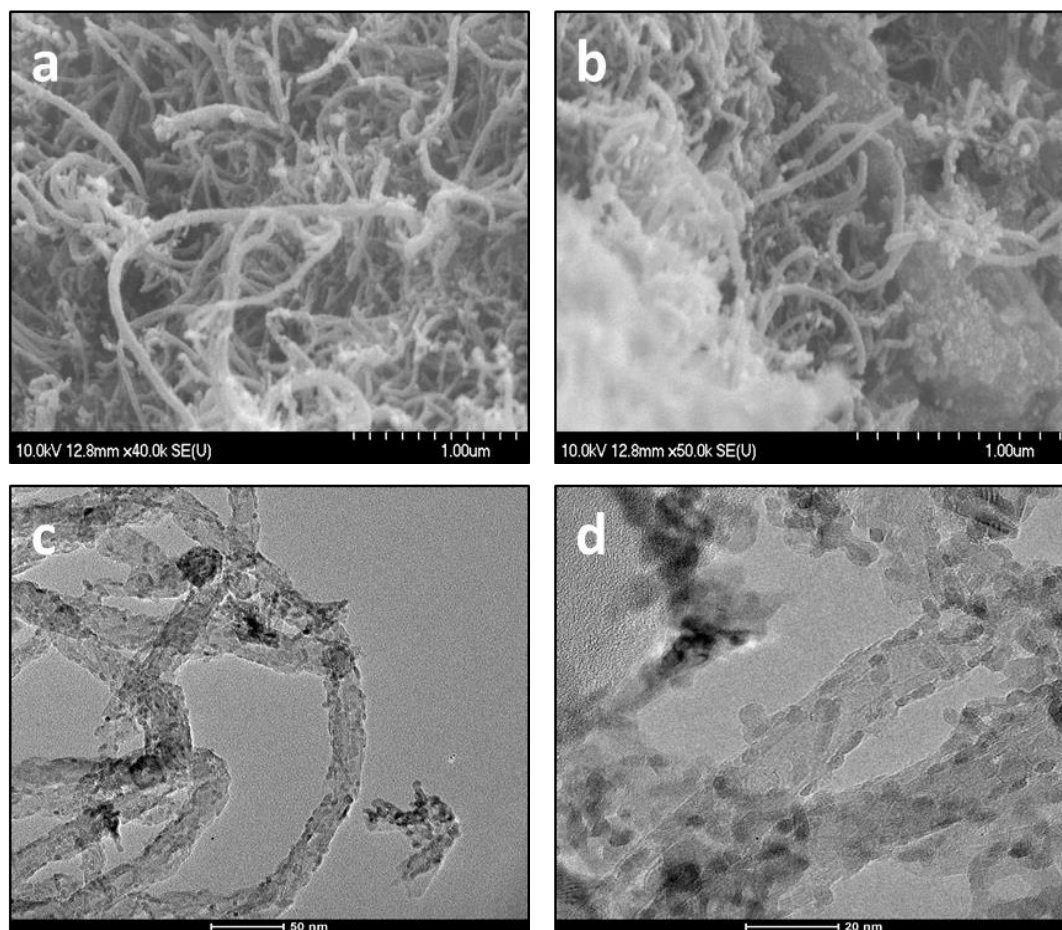
kombinált impregnálás eredményeit ismertetném, és ezek közül is azzal a módszerrel kezdeném, mely során a kész prekursor-oldatot egyszerűen hozzáöntöttük a MWCNT-szuszpenzióhoz.



48. ábra: Összeöntéses gyors hidrolízissel kombinált impregnálással készült $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok SEM (a és b) és TEM (c és d) felvételei

Mind a SEM (48. ábra; a és b), mind a TEM (48. ábra; c és d) felvételek alapján megállapítható, hogy a szén nanocsövek felülete a szintézis során nagymértékben megváltozott, ugyanis nanométeres nagyságú részecskék tapadtak meg a MWCNT-ken. Az is jól megfigyelhető, hogy ez a szervesetlen borítás nem egyenletes, vannak szabadon maradt szén nanocső felületek is a mintában. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken leginkább egységes, vagy olykor darabos rétegeknek látszik a cirkónia bevonat a szén nanocsövek felületén, emellett pedig kisebb aggregátumok megjelenése is megfigyelhető a kompozitokban. A transzmissziós EM felvételek alapján összességében az állapítható meg, hogy közel azonos mértékű volt a szén nanocsövek felületi cirkónium-dioxid borítottsága. Az elektronmikroszkópos felvételek elemzésével a szervesetlen részecskék nagyságát is megállapítottuk, amely átlagosan 5-10 nm nagyságúnak adódott.

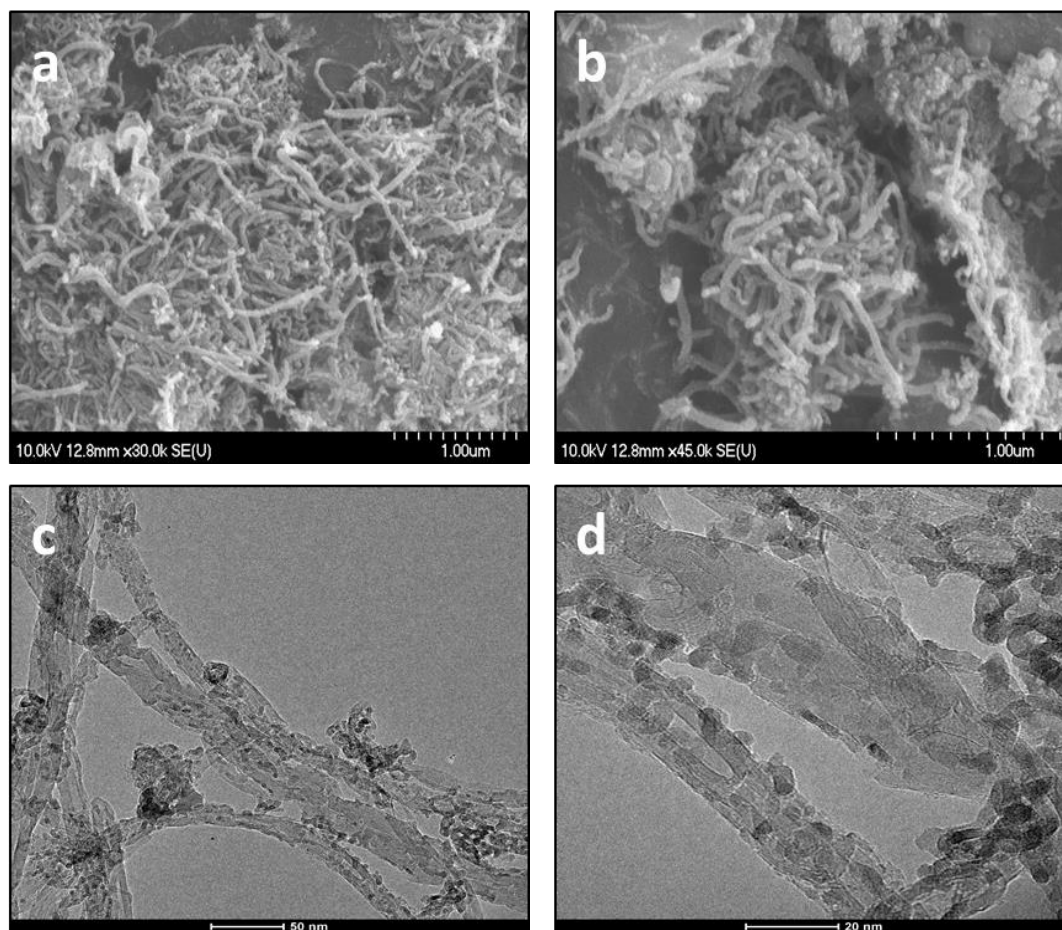
A gyors hidrolízissel kombinált impregnálás másik módszerénél a prekursor-oldat folyamatos kevertetés mellett lett hozzácsepegtetve a szén nanocső szuszpenzióhoz. Ennek az előállítási módszernek az elektronmikroszkópos eredményeit a 49. ábra szemlélteti.



49. ábra: Csepegtetéses gyors hidrolízissel kombinált impregnálással készült $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok SEM (a és b) és TEM (c és d) felvételei

Az elektronmikroszkópos felvételek elemzésével megállapítható volt, hogy az összeöntéses gyors hidrolízissel kombinált impregnáláshoz hasonlóan a csepegtetéses gyors hidrolízissel kombinált impregnálás esetében is egy viszonylag egységes, nanorészecskékből álló szervesetlen bevonat jött létre a szén nanocsővek felületén. Ki kell azonban emelni, hogy bár erre az előállítási módszerre már kevésbé volt jellemző az aggregáció, de még mindig megfigyelhetők nagyobb szervesetlen aggregátumok a mintában, és az is észrevehető, hogy fedőréteg nélküli szén nanocső felületek kisebb számban fordultak csak elő. A TEM felvételek elemzésével a szervesetlen nanorészecskék nagyságát ennek az előállítási módszernek az esetében is megállapítottuk, mely az összeöntéses gyors hidrolízissel kombinált impregnáláshoz hasonlóan átlagosan 5-10 nm nagyságúnak adódott.

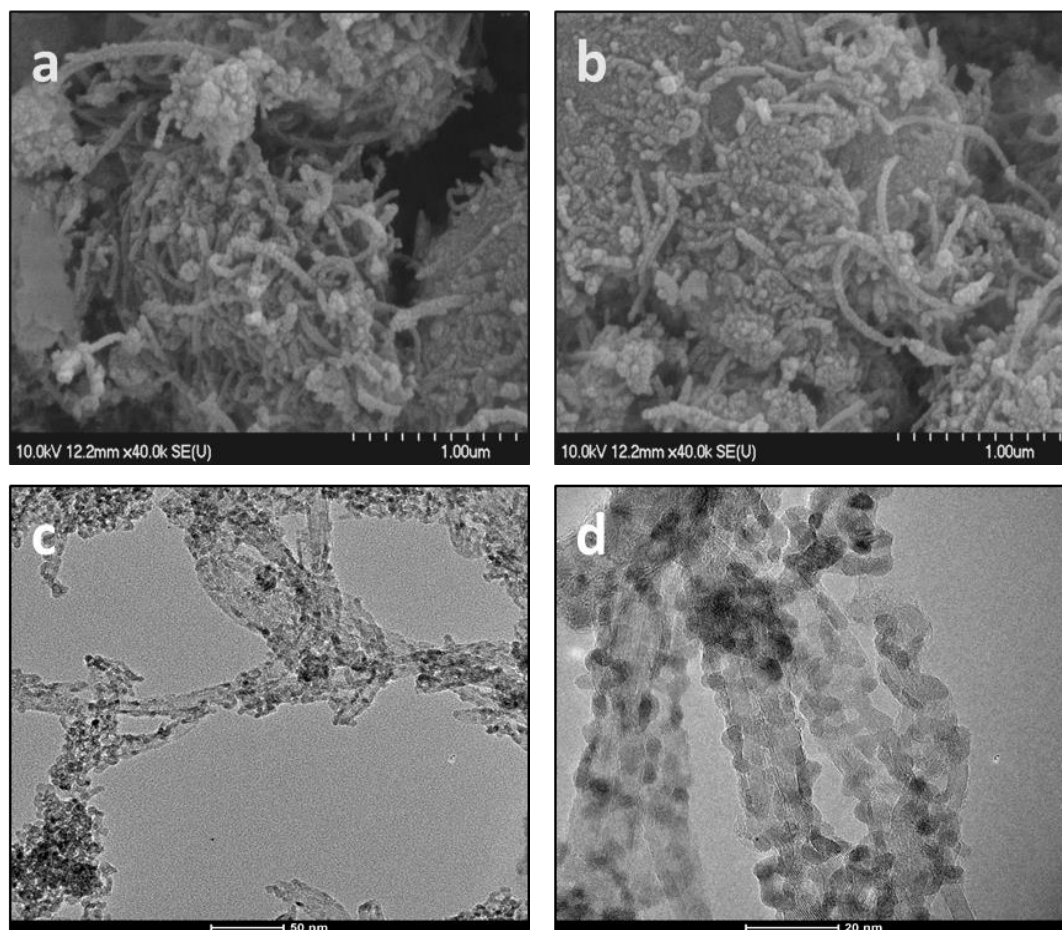
Mindezen eredmények alapján arra következtettünk, hogy a gyors hidrolízissel kombinált impregnálással való kompozit-szintézis hatékonyabb, ha a prekursor cseppenként van beadagolva, mivel nagyobb mértékű felületi borítottságot kapunk a MWCNT-k felületén.



50. ábra: Lassú hidrolízissel kombinált impregnálással készült $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok SEM (a és b) és TEM (c és d) felvételei

Mivel az előbb említett szintézis-módszereknel még jól kivehetően maradtak borítás nélküli szén nanocső részek, és aggregátumok kialakulása is megfigyelhető volt, így kipróbáltunk egy, a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításánál már megismert módszerhez nagyon hasonló, lassú hidrolízissel kombinált technikát is. Az ezzel a módszerrel készült kompozit minta SEM (50. ábra; a és b) és TEM (50. ábra; c és d) felvételei alapján megállapítottuk, hogy ennél az előállítási módszernél is a nanométeres tartományba eső kristályok alakultak ki (átlagosan ≤ 10 nm) és tapadtak hozzá a szén nanocsövek felszínéhez felületi bevonatot képezve, azonban azt is megállapítottuk, hogy a cirkónia nanorészecskék mennyisége számottevően nem változott a szén nanocsövek felületén a korábbi eredményekhez képest, viszont nagymértékben lecsökkent a részecskék aggregációja.

A kísérleti tervünkben szereplő előállítási módszerek közül az utolsó a szolvotermális szintézis volt, mely során nem csupán a hőmérsékletváltozás, de az autoklávban uralkodó magas nyomás is szerepet játszott a cirkónium-tartalmú részecskék kialakulásához, valamint azok megtapadásához a MWCNT-k felületén, vélhetően kémiai kapcsolatot kialakítva a kompozit alkotóelemei között.

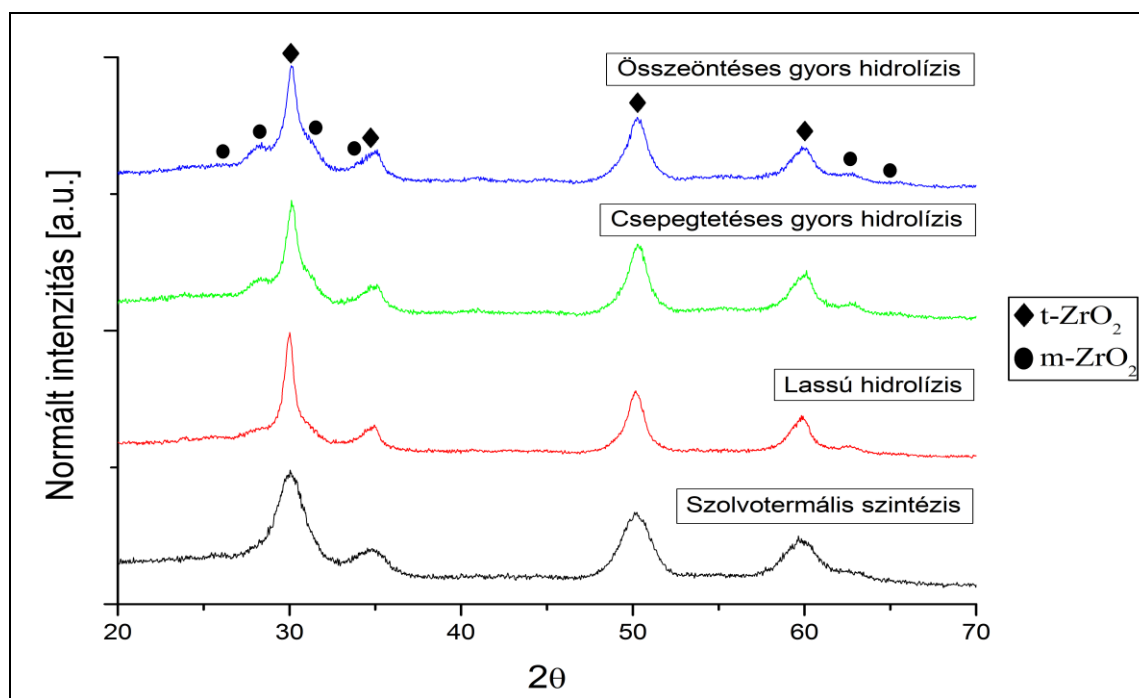


51. ábra: Szolvotermális szintézissel készült $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok SEM (a és b) és TEM (c és d) felvételei

Az EM felvételek (51. ábra) bizonyítják, hogy az összes előállítási módszer közül a szintézis-technika esetében volt a legsűrűbb a nanorészecskékből álló cirkónia réteg sőt, szinte tökéletes borítottságot sikerült elérni a részecskék kismértékű aggregációja mellett, így összességében kijelenthetjük, hogy az ismertetett szintézis módszerek közül a szolvotermális technika a legalkalmasabb $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításához.

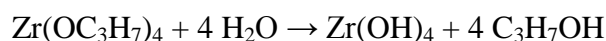
5.4.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat

Azt, hogy az előállított kompozit termékekben milyen típusú és milyen kristályszerkezettel rendelkező szervetlen anyagok alakultak ki, a kompozit minták röntgendiffrakciós vizsgálatával állapítottuk meg.



52. ábra: Különböző előállítási módszerekkel készült $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit minták XRD-analízise (t-tetragonális fázis, m-monoklin fázis)

Az XRD-analízis (52. ábra) alapján kijelenthető, hogy várakozásainknak megfelelően mind a négy előállítási módszer esetében a MWCNT-k felületén kialakult nanorészecskék által alkotott felületi bevonatot kristályos cirkónium-dioxid alkotja, mely valószínűsíthetően a prekursor hidrolízise során kialakuló cirkónium-hidroxid $[\text{Zr}(\text{OH})_2]$ köztiterméken keresztül jött létre. A kiindulási anyag átalakulása vélhetően az alábbi egyenlet alapján ment végbe:

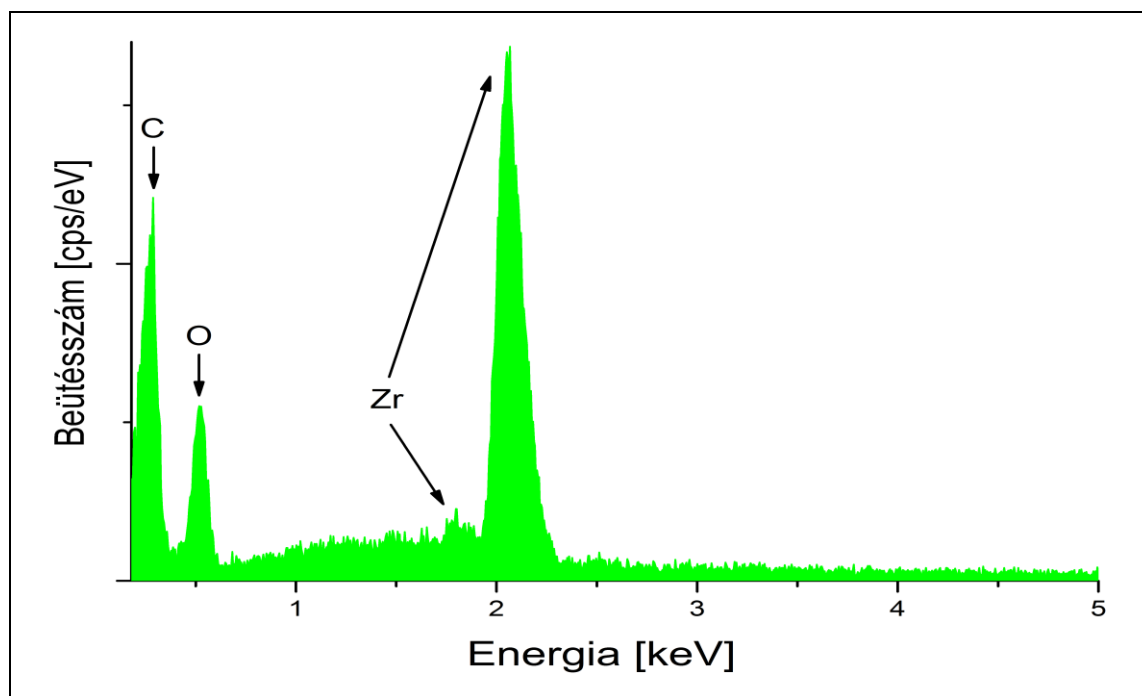


A röntgendiffrakciós vizsgálat segítségével az is jól kimutatható, hogy mind a négy szintézismódszerhez tartozó diffraktogramban a ZrO_2 tetragonális fázisára jellemző reflexiók $[30,20^\circ\text{-(101)}, 35,20^\circ\text{-(110)}, 50,40^\circ\text{-(112)}, 60,20^\circ\text{-(211)}]$ voltak a dominánsak. Mindemellett azonban – bár eltérő mértékben – mind a négy esetben megjelentek a monoklin fázisú cirkónium-dioxidhoz tartozó reflexiók is: mindkét gyors hidrolízissel kombinált impregnálás esetében megfigyelhetők a $24,20^\circ\text{-(110)}, 28,20^\circ\text{-(111)}, 31,40^\circ\text{-(111)}, 34,30^\circ\text{-(200)}, 62,80^\circ\text{-(113)}, 65,60^\circ\text{-(222)}$ reflexiók, míg a lassú hidrolízissel kombinált impregnálás és a

szolvotermális szintézis esetében csak a $28,20^\circ$ -(-111), a $34,30^\circ$ -(200) és a $62,80^\circ$ -(113) reflexiók kivehetők a tetragonális fázisra jellemző értékek mellett. Az 52. ábra alapján az is jól látszik, hogy a szolvotermális előállítás fekete görbével jelölt diffraktogramjára a reflexiók kiszélesedése jellemző, mely vélhetően a részecskeméret eltéréseivel magyarázható, ugyanis ez esetben mind a TEM felvételek, mind az XRD eredmények alapján az átlagos részecskeméret 5 nm nagyságúnak adódott. A szén nanocsövekre jellemző reflexiók [$25,57^\circ$ -(002), $42,78^\circ$ -(100), $44,56^\circ$ -(101)] nem kivehetőek egyik diffraktogramon sem, mivel az anyagok eltérő tömegaránya miatt ezek intenzitása ilyen felbontás mellett túlságosan alacsonynak bizonyult.

5.4.3. Elemanalízis és infravörös spektroszkópiai vizsgálat

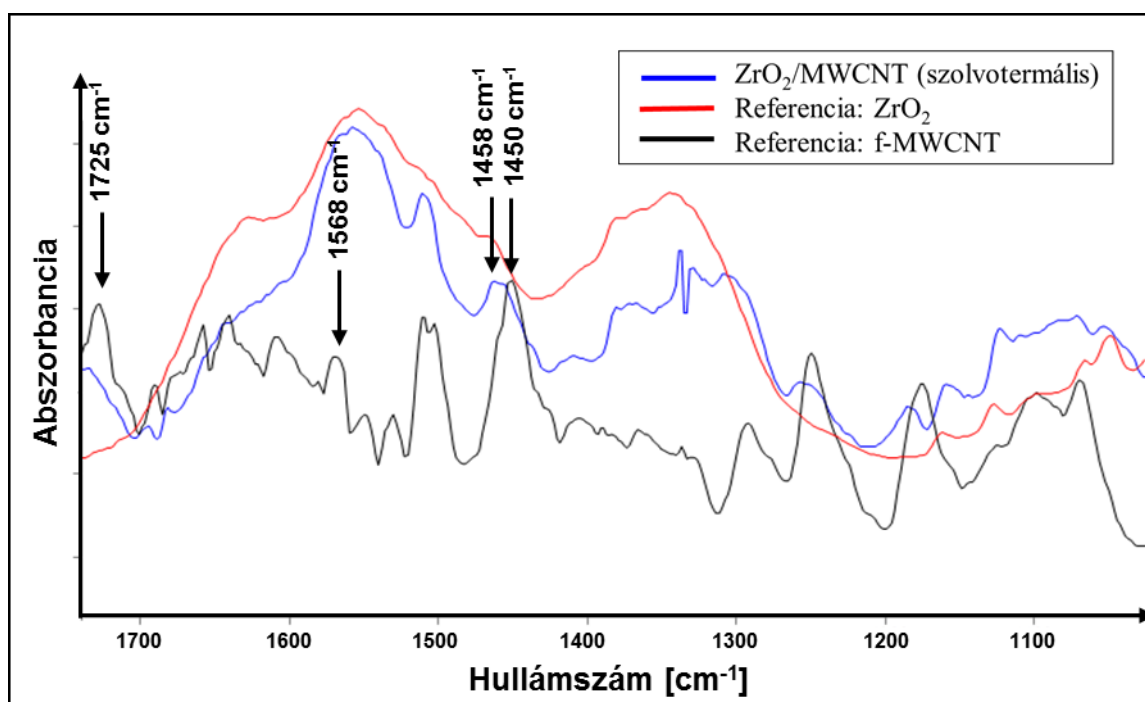
Az előállított nanokompozitok széleskörű vizsgálata érdekében energiadiszipatív röntgenanalízis segítségével elemeztük, hogy milyen kémiai elemeket tartalmaznak az egyes minták és kutattuk az esetleges szennyezőanyagok jelenlétét is. Mivel mind a négy, különböző előállítási módszerrel készült kompozit termék esetében szinte teljesen azonos EDX-spektrumokat rögzítettünk, így az 53. ábra a szolvotermális szintézissel készült kompozit anyag – mind a négy nanokompozitot reprezentáló – elemanalízisének eredményét mutatja be.



53. ábra: $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok reprezentatív EDX-spektruma

Ahogy az az előző ábrán is látszik, a minták vélhetően a nanocsövekből származó szén, a felületi nanorészecskékből származó cirkóniumot, valamint oxigént tartalmaztak. Ez utóbbi elem származhatott mind a szén nanocsövek felületén lévő funkciós-csoportokból, mind a cirkónium-dioxid fedőrétegből. Az elemanalízis alapján megállapítható volt, hogy a kompozit termékek szennyezőanyagoktól mentesek, csak a kompozitok előállításához szükséges elemeket tartalmazták.

A cirkónium-tartalmú kompozitok esetében is feltételeztük, hogy valamiféle kémiai kötés alakulhat ki a szén nanocsövek és cirkónium-dioxid nanorészecskék között, így ennek bizonyítása érdekében Fourier-transzformált infravörös spektroszkóp segítségével vizsgáltuk a kompozit termékeket. Mivel mind a négy előállítási módszer esetében hasonló eredményeket kaptunk, viszont az EM felvételek alapján a szolvotermális szintézissel előállított nanokompozit tűnt a legígéretesebbnek a jövőbeli felhasználhatóság szempontjából, így az 54. ábra ennek az FT-IR vizsgálatnak az eredményeit szemlélteti.



54. ábra: Szolvotermális szintézissel készített $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit, valamint a referencia MWCNT és a referencia WO_3 FT-IR-spektrumai

A fenti ábrán a többfalú szén nanocsövek (fekete görbe), a referencia cirkónium-dioxid (piros görbe), valamint a $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit (kék görbe) infravörös abszorpciós spektrumait láthatjuk 1000 cm^{-1} és 1750 cm^{-1} hullámszám tartományban. A referencia MWCNT esetén a 1725 cm^{-1} , a 1568 cm^{-1} és a 1450 cm^{-1} hullámszámú csúcsok jellemzik a karbonil- és karboxilát-csoportok szén-oxigén kötéseit, míg a 1606 cm^{-1} és a 1505

cm^{-1} hullámszámú csúcsok az aromás gyűrű vázrezgéseit jelölik a spektrumban. Jól kimutathatók a referencia ZrO_2 spektrumán 1629 cm^{-1} -nél, 1551 cm^{-1} -nél és 1339 cm^{-1} -nél az adszorbeált vízre jellemző hidroxil-csoportok is. Az is jól látszik, hogy a $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit esetén mind a cirkónium-dioxid, mind a szén nanocső sáv szerkezete megmutatkozik. Jól kivehető azonban, hogy a karboxilát-csoportokra jellemző 1450 cm^{-1} -nél jelentkező sáv eltolódott 1458 cm^{-1} -ig, ami jelezheti valamiféle kémiai kötés kialakulását, mivel a szén nanocsövek felületén lévő funkciós csoportokhoz kötődő cirkónia nanorészecskék megváltoztatják az erőállandót, ami ezt az eltolódást okozhatja. Az is látható, hogy az 1568 cm^{-1} hullámszámnál a karboxilát-csoportra jellemző C–O kötés sávját a cirkónium-dioxid sávja elfedi, mely szintén jelezheti azt, hogy kémiai kapcsolat is létrejött miközben a cirkónium-dioxid bevonta a szén nanocsöveket. Mindezek mellett még az is megfigyelhető, hogy az 1725 cm^{-1} -es sáv is jelentősen lecsökkent a $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ spektrumában, ami a karboxil-csoport kettős kötését (C=O) jelzi, amit akár a szén nanocsövek karboxil-csoportjainak oxigénje és a cirkónia nanorészecskék fématomja között kialakult kötés létrejötte is okozhat. Mindezek alapján helytállónak gondolom azt a feltételezésünket, miszerint a cirkónium-tartalmú nanokompozitok szintézise során kémiai kapcsolat alakult ki a szervetlen fém-oxid és a többfalú szén nanocsövek között.

5.4.4. Felhasználás – fogorvosi implantátumok

A $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok jövőbeli felhasználási lehetőségei közül az elsődleges jelölt az orvosi alkalmazás, azon belül is az implantológia területe. E kompozit termékeket elsősorban cirkónia és PMMA (polimetil-metakrilát) alapú fogorvosi implantátumok készítéséhez kívánjuk felhasználni erősítő anyagként, mivel segítségükkel pozitív irányba tudnánk módosítani a manapság elterjedten használt implantátum alapanyagok megmunkálhatóságát. Fontos azonban kiemelnem, hogy a nanokompozitok ez irányú tesztelése még csupán jövőbeli terveink között szerepel.

6. Összefoglalás

Doktori munkám során különböző szervesetlen fém-oxidokkal – úgymint titán-dioxiddal, volfrám-trioxiddal, indium-oxiddal és cirkónium-dioxiddal – borított többfalú szén nanocső nanokompozitok előállításával és vizsgálatával foglalkoztam. Doktori disszertációmban – a teljesség igénye nélkül – igyekeztem rávilágítani számos olyan szintézis-paraméterre, melyek alapvetően befolyásolják a keletkezett kompozit termékek szerkezetét.

Sikeresen állítottam elő az impregnálás módszerével $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitokat különböző méretű oldalláncokkal rendelkező szerves prekursorok [titán-(IV)-etoxid, titán-(IV)-izopropoxid, titán-(IV)-butoxid] felhasználásával, és vizsgáltam a prekursorok alkoxi-csoportjainak mérete és a szintézis során lejátszódó hidrolízis sebessége közötti összefüggés hatását az előállított nanokompozitok fotokatalitikus aktivitására.

Tanulmányoztam, hogy miként állíthatók elő volfrám-tartalmú kompozit anyagok különböző impregnálási módszerek segítségével és eltérő oldószeres körülmények között (etanolban, izopropil-alkoholban és acetonban), valamint hogy milyen hatással lehet a hőkezelés hőmérsékletének kismértékű ($450\text{--}50^\circ\text{C}$ és $450\text{--}50^\circ\text{C}$) változtatása a legígéretesebbnek tűnő, acetonban és az egyszerű impregnálás módszerével előállított WO_3/MWCNT nanokompozit szerkezetére.

Munkám során vizsgáltam azt is, hogy a különböző kalcinálási hőmérsékletek (300°C , 350°C és 400°C) és idők alkalmazásával miként állíthatók elő különböző szerkezettel és kristályformával rendelkező indium-tartalmú nanokompozitok, valamint a szintézis során kialakuló kémiai kapcsolat létezését is igazoltam a többfalú szén nanocsövek és a szervesetlen felületi rétegek között.

Mindezek mellett kutattam, hogy mely szintézis módszer [a gyors hidrolízissel kombinált impregnálás (csepegtetéssel és összeöntéssel), a lassú hidrolízissel kombinált impregnálás vagy a szolvotermális eljárás] a legalkalmasabb $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításához fogorvosi implantátumok erősítőanyagaként történő felhasználása céljából.

Doktori munkám legfontosabb eredményeit az alábbi pontokban foglalnám össze:

1.) Elektronmikroszkópos felvételek segítségével igazoltam, hogy a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok esetében a szén nanocsövek felülete a szintézis során mindhárom prekursor alkalmazása esetén nagymértékben megváltozott, egy viszonylag egységes szervesetlen

fedőréteg alakult ki a felszínükön, mely nem borítja be tökéletesen a MWCNT-ket. Ez a réteg a 400°C-on végrehajtott hőkezelés hatására sem változott számottevően, vastagsága pedig átlagosan 70-90 nm nagyságúnak adódott mindhárom prekursor alkalmazása esetén. A kompozit termékek röntgendiffrakciós vizsgálatával kimutattam, hogy a kalcinálás hatására a kezdetben amorf felületi rétegek kristályos, tisztán anatáz-fázisú TiO_2 -nanorészecskékből álló borítássá alakultak, míg Raman-mikroszkóp segítségével – a MWCNT-k nevezetes (D, G és G') csúcsainak intenzitás-arányainak változását felhasználva – bizonyítottam, hogy a kompozit-szintézisek során kémiai kölcsönhatás alakult ki a többfalú szén nanocsövek és a titán-tartalmú felületi rétegek között. Ezek alapján kijelenthető, hogy a lassú hidrolízissel kombinált impregnálás megfelelő módszernek bizonyult TiO_2 /MWCNT nanokompozitok előállításához.

2.) A BET-módszer szerint történő fajlagos felület meghatározásának eredményeként megállapítottam, hogy a $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -dal készült kompozit rendelkezett a legnagyobb, míg a $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ -al készült a legkisebb fajlagos felülettel, és ezek alapján úgy vélem a szintézis során alkalmazott prekursor szerves oldalláncának mérete a hidrolízis sebességén keresztül nagymértékben befolyásolja a kapott kompozit anyag fajlagos felületének nagyságát, mivel minél kisebb az alkoxi-csoport, annál gyorsabban hidrolizál el a prekursor, melynek eredményeként kisebb nanorészecskék jönnek létre, így növelve a kompozit fajlagos felületét. A titán-dioxid alapú kompozit anyagok fotokatalízisben történő felhasználását szalicilsav ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) vizes közegben történő lebontásával teszteltem egy vertikális megvilágítású habreaktorban, melynek eredményeként megállapítottam, hogy a nanokompozitok által lebontott szalicilsav mennyisége nem érte el ugyan a referenciaként alkalmazott gyári P25-ét, ám jelentősen megközelítették azt, ezért úgy vélem, hogy ezek az anyagok nagy lehetőséget hordoznak magukban, mint jövőbeli fotokatalizátorok az őket alkotó komponensek fizikai és kémiai tulajdonságainak szinergizmusa miatt.

3.) A volfrám-tartalmú nanokompozitok tanulmányozása során, az EM felvételek alapján megállapítottam, hogy a vizsgálatba bevont oldószerek (EtOH, IPA, aceton) és előállítási módszerek („egyszerű” és kicsapatással kombinált impregnálás) közül az aceton és az egyszerű impregnálás kombinált használata bizonyult a leghatékonyabbnak WO_3 /MWCNT nanokompozitok előállításához. Mind a röntgendiffrakciós vizsgálat, mind a Raman-mikroszkópos analízis eredményei bizonyítják, hogy a többfalú szén nanocsövek felületén megtapadt nanorészecskéket monoklin-fázisú volfrám-trioxid alkotja, az FT-IR

spektrumokból pedig jól látszik – sáveltolódás és új abszorpciós sáv megjelenése révén –, hogy kémiai kötés is kialakult a kompozitot alkotó WO_3 és a MWCNT-k oxigén tartalmú felületi funkciós csoportjai között. A kalcinálás hőmérsékletének változtatását tanulmányozva kijelenthető, hogy a $450^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ -os változtatás nem befolyásolja számottevően a kapott kompozit anyagok morfológiáját és szerkezetét, mivel mindhárom hőkezelési hőmérséklet hatására olyan nanorészecskékből álló összefüggő, homogén felületi réteg alakult ki a szén nanocsövek felszínén, melyek vastagsága átlagosan 40-70 nm nagyságúnak adódott, és amelyek röntgendiffraktogramjai és Raman-spektrumai is egybevágnak. Az eddigi eredmények alapján úgy vélem, hogy e kompozit anyag kiváló jelölt lehet a fotokatalízis területén való felhasználásra.

4.) A hőkezelési hőmérséklet megfelelő megválasztásának fontosságát bizonyítja az indium-tartalmú nanokompozitok InCl_3 prekursorból desztillált vizes közegű impregnálással történő előállításának tanulmányozása. Elektronmikroszkópos felvételek tanúsítják, hogy a 300°C -on hőkezelt minta esetében a MWCNT-k felszínén egy átlagosan 10-12 nm-es vastagágú homogén fedőréteg alakult ki, míg a 350°C -on hőkezelt minta esetében már egy átkristályosodási folyamat indult meg, melynek eredményeként – átlagosan 10-20 nm-es nagyságú – szabálytalan alakú szervesetlen nanorészecskék, illetve nagyméretű (kb. 300-400 nm-es) kristályok jöttek létre a szén nanocsövek között, illetve azok felületéhez tapadva. Az előbbiekhöz képest szignifikánsan eltérő eredményeket mutatott a legmagasabb alkalmazott hőmérsékleten, vagyis a 400°C -on hőkezelt minta EM elemzése, mely alapján kijelenthető, hogy a 350°C körül megindult átkristályosodási folyamat ezen a kalcinálási hőmérsékleten már teljessé vált, ugyanis a termékként kapott kompozit nagymennyiségben tartalmazott szabályos oktaéder alakú, és különböző méretű (átlagosan 200-500 nm közötti) kristályokat, melyek magukba zárták a többfalú szén nanocsöveket. Az XRD, Raman és EDX eredményekkel igazoltam, hogy a 300°C -on a szén nanocsövek felületén kialakult homogén réteget indium-oxiklorid, a 400°C -on megfigyelt oktaéder kristályokat pedig tisztán indium-oxid alkotja, míg 350°C -on még folyamatban van az $\text{InOCl} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$ átalakulás. Fourier-transzformált infravörös spektroszkóp segítségével rávilágítottam, hogy a nanokompozitok spektrumában megjelenő és a referenciaanyagok spektrumára nem jellemző új abszorpciós sáv alapján a szintézis során az alkotóelemek között kémiai kapcsolat alakult ki már az indium-oxiklorid esetében is. Mindezek alapján úgy gondolom, hogy az új abszorpciós sáv megjelenése az indium-tartalmú szervesetlen komponensek fématomjai és a szén nanocsövek

oxigén tartalmú felületi funkciós csoportjainak oxigénjei között kialakult kémiai kötésről tanúskodik.

5.) Miután munkám során megállapítottam, hogy az alkalmazott hőmérsékletek közül a 400°C-os kalcinálási hőmérséklet a legideálisabb $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozit előállításához, azt is megvizsgáltam, hogy ennek a kompozitnak a kialakulásához milyen hosszú expozíciós idő szükséges. Ehhez az elkészített mintákat 400°C-ra felfűtött kemencében hősokknak vetettem alá 5, 10, 20, 40, illetve 90 percre, az eredményeket pedig a korábban 300°C, 350°C, valamint 400°C-on 3 órás (180 perces) hőkezelés segítségével előállított minták eredményeivel vettem össze. A viszonylag rövid ideig (5, 10, illetve 20 percen át) kalcinált minták az elektronmikroszkópos felvételek és XRD eredmények alapján a 300°C-on hőkezelt kompozittal mutatták a legnagyobb hasonlóságot, bár a felületi borítottság esetükben nem volt kellően homogén. A 40 percen keresztül történő hőkezelés a 350°C-on történő kalcináláshoz hasonló eredményt hozott, mivel az InOCl bomlásnak indult, és egy kristályosodási folyamat során nagyobb, de szabálytalan In_2O_3 -kristálydarabok kezdtek kialakulni. Az eredeti, 3 órán át történő kalcinálás során előállított nanokompozittal az XRD-eredmények alapján a 90 perces hőkezelés mutatta a legnagyobb egyezést, az EM analízis alapján viszont jól látszik, hogy a mintában még az indium-oxid kikristályosodása nem fejeződött be teljesen, így mindezek alapján kijelenthető, hogy $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozit előállításához, elegendően hosszú, minimum 1,5 órás, vagy annál hosszabb (esetemben 3 órás) expozíciós időre van szükség.

6.) $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítása során igazoltam, hogy bár minden vizsgált szintézis módszer használatával nanométeres nagyságú részecskék tapadnak meg a szén nanocsövek felületén, ám a legsűrűbb cirkónia réteg szolvotermális eljárással alakítható ki sőt, ezzel a technikával szinte tökéletes borítottságot sikerült elérni a részecskék kisfokú aggregációja mellett, így összességében kijelenthető, hogy az ismertetett előállítási módszerek közül a szolvotermális szintézis a legalkalmasabb $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításához. Röntgendiffrakciós vizsgálattal megállapítottam, hogy minden cirkónium-tartalmú nanokompozit kristályszerkezetében a ZrO_2 tetragonális-fázisa dominált, azonban minden minta esetében – bár eltérő mértékben – a monoklin-fázis feltűnése is megfigyelhető volt. A cirkónium-tartalmú kompozitokat is FT-IR spektroszkóp segítségével vizsgáltam, mely eredmények – sáveltolódás és intenzitáscsökkenése – alapján helytállónak vélem azt a feltételezésemet, miszerint a cirkónium-tartalmú nanokompozitok szintézise során kémiai

kapcsolat alakult ki a kompozitok alkotóelemei között. Mindezeket figyelembe véve a $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitkat erősítő anyagként kívánjuk felhasználni cirkónia és PMMA alapú fogorvosi implantátumok készítéséhez.

7. Summary

During my doctoral work the preparation and characterization of nanocomposite materials containing multi-walled carbon nanotubes decorated with different inorganic metal-oxides – viz. titanium dioxide, tungsten trioxide, indium oxide and zirconium dioxide – were examined. In my thesis I have tried to reveal those synthesis parameters which have basic influence on the structure of the prepared composite products.

TiO₂/MWCNT nanocomposites were successfully fabricated *via* impregnation method using organic precursors having different alkoxy groups [titanium-(IV)-ethoxide, titanium-(IV)-isopropoxide, titanium-(IV)-butoxide]. The effect of the relationship between the size of alkoxy group and the speed of hydrolysis on the photocatalytic activity of the prepared nanocomposites were also investigated.

I have widely studied how composite materials containing tungsten could be prepared with different kind of impregnation methods and solvents (ethanol, isopropyl alcohol and acetone). The effect of calcination temperature change (450-50°C and 450+50°C) on the structure of WO₃/MWCNT nanocomposite prepared in acetone *via* simple impregnation method was also examined.

During my work, I have used different calcination times and temperatures (300°C, 350°C and 400°C) to investigate the effect of these parameters on the structure and crystal form of nanocomposites containing indium. In case of these materials I have also proved the possible existence of a chemical connection between multi-walled carbon nanotubes and inorganic covering layers which were evolved during the synthesis phase.

Lastly, I have studied different types of synthesis methods [impregnation combined with fast hydrolysis (drop by drop and mixing), impregnation combined with slow hydrolysis and solvothermal technique] to determine which one is the most feasible to prepare ZrO₂/MWCNT nanocomposites suitable to be used as filler material in dental implants.

The most important results of my Ph.D. thesis can be summarized in the following points:

1.) Electron microscope images have verified that in case of titanium-containing nanocomposite preparation the surface of carbon nanotubes has drastically changed *viz.* an inorganic covering layer can be observed on them. X-ray diffraction and Raman microscopy measurements have revealed that this amorphous titania layer (average thickness: 70-90 nm)

was transformed into crystalline, pure anatase phase due to the heat treatment performed at 400°C in case of all three precursors. The change of intensity ratio of D, G and G' peaks in multi-walled carbon nanotubes' Raman spectra was used to prove the existence of a chemical connection between MWCNTs and TiO₂ layers. Based on these results it can be stated that impregnation combined with slow hydrolysis is an appropriate method to form TiO₂/MWCNT nanocomposite materials.

2.) It was proved by BET analysis that composite prepared with Ti(OEt)₄ had the highest and the composite prepared with Ti(Obu)₄ had the lowest specific surface area, so it can be concluded that the surface has decreased with the increase of the size of organic group in the precursor compound. It is probably because of the bigger alkyl chain cause slower hydrolysis and during this time bigger nanoparticles can be formed which have lower specific surface area. As-prepared TiO₂/MWCNT nanocomposite samples were tested in photocatalytic decomposition. It was observed that with increasing length of alkyl group of the Ti-containing precursor the photocatalytic activity was decreasing. Despite of that all synthesized samples have shown good photocatalytic efficiency. Among the composites the one produced from Ti(OEt)₄ had the highest photocatalytic activity. However, our samples have not achieved higher photocatalytic activity than reference P25 it is hoped that these new composite materials will have potential application at the field of photocatalysis because of the synergism of the physical and chemical properties of the two components.

3.) During the investigation of tungsten-containing nanocomposites EM images have confirmed that among the tested solvents (EtOH, IPA, and acetone) and synthesis methods ("simple impregnation" and impregnation combined with precipitation) simple impregnation technique using acetone is the most effective way for preparation of WO₃/MWCNT nanocomposite materials. Results of X-ray diffraction and Raman microscopy have shown that the nanoparticles at the surface of MWCNTs were built up from tungsten trioxide in monoclinic phase. It can be seen from FT-IR spectra that chemical bond was evolved between WO₃ and the oxygen containing functional groups of MWCNTs. A minor change in calcination temperature (450°C ± 50°C) had no significant effect on the surface morphology of composite materials. It can be concluded that in case of all three applied temperatures a homogenous covering layer containing nanoparticles was grown onto the surface of carbon nanotubes (average thickness: 40-70 nm). Based on our results so far these kinds of composite materials could be perfect candidates for photocatalytic applications.

4.) The importance of heat treatment was proved by synthesis of In-containing nanocomposites prepared *via* impregnation using InCl_3 as precursor and distilled water as solvent. Electron microscope images have verified that an inorganic covering layer (average thickness 10-12 nm) was evolved on the surface of MWCNTs in the composite sample heat treated at 300°C. The SEM and TEM images of the sample calcined at 350°C have shown drastically different morphology: since a recrystallization process had begun around this temperature both nanoparticles (average size of 10–20 nm) and bigger crystals (approximately 300–400 nm) were arisen among the carbon nanotubes. Significantly new results were produced by the sample heat treated at 400°C (the highest we applied). EM images have shown that the previously mentioned recrystallization process has become complete and the composite material has consisted of regular octahedral crystals of different sizes (200–500 nm in average). These images have shown clearly that MWCNTs were built into these crystals and connected the crystals to each other. I have proved with XRD, Raman and EDX results that the covering layer observed at 300°C consists of indium oxychloride, the octahedrons prepared at 400°C are pure indium oxide and at 350°C the recrystallization step $\text{InOCl} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$ is still in progress. It was also verified that new bands at 485 cm^{-1} and 489 cm^{-1} in FT-IR spectra of composite materials originated from the interaction between the indium atom and the oxygen containing surface functional groups of carbon nanotubes. It can be presumed that the InOCl bounded covalently to the MWCNTs at the beginning of the synthesis and transformed into In_2O_3 due to the calcination at higher temperature.

5.) After I have confirmed that calcination at 400°C is the most ideal process to prepare $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanocomposites I have also investigated the effect of the duration of heat treatment. I have prepared composite samples calcined at 400°C for 5, 10, 20, 40, and 90 minutes and I have compared them with the previous samples heat treated at 300°C, 350°C, and 400°C for 180 minutes (3 hours). Based on the electron microscope images and XRD results the samples prepared under 5, 10 and 20 minutes have shown similarity with the nanocomposite calcined at 300°C but in this case the covering layer was not homogenous enough. The sample heat treated for 40 minutes showed the same result as in case of calcination at 350°C: during a recrystallization process InOCl has started to resolve and transformed into irregular In_2O_3 crystal pieces. Based on XRD measurements the most similar results with the original (180 minutes long) heat treatment were shown by 90 minutes long calcination but EM analysis has shown that in case of this sample the recrystallization process has not become complete yet. It can be concluded that minimum 1.5 hours or longer (in case

of my work 3 hours) calcination is needed to prepare $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanocomposite materials.

6.) During the preparation of Zr-containing nanocomposites it was verified that all tested synthesis methods provided nanometric sized particles which were attached to the surface of multi-walled carbon nanotubes, however, the thickest zirconia coverage have been prepared *via* solvothermal technique, so it can be concluded that this method is the most efficient for the synthesis of $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanocomposites. The results of X-ray diffraction measurements have confirmed that in all zirconium-containing nanocomposite samples the tetragonal phase of zirconia was dominant in the crystal structure but the appearance of monoclinic phase was also observable. The FT-IR investigation has revealed the existence of a chemical connection between the components of the composite materials. Based on all of these our $\text{ZrO}_2/\text{MWCNT}$ nanocomposites will be used as filler material in dental implants based on zirconia and PMMA.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítségükkel tevékenyen hozzájárultak kutatómunkám elvégzéséhez és doktori értekezésem megszületéséhez.

Először is köszönettel tartozom Prof. Dr. Kónya Zoltánnak – az SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék vezetőjének –, amiért lehetővé tette számomra, hogy a disszertációmhoz szükséges kutatási tevékenységet az általa vezetett tanszéken végezhessem.

Kiemelten szeretném megköszönni témavezetőmnek, Prof. Dr. Hernádi Klárának azt a mérhetetlen mennyiségű szakmai és emberi támogatást, tanácsot és útmutatást, mellyel kutatómunkám egésze alatt ellátott. Külön köszönet illeti azért, amiért bármely élethelyzetben bizalommal fordulhattam hozzá akár szakmai, akár egyéb kérdéseimmal, és segítő szándékával nagymértékben hozzájárult folyamatos fejlődésemhez.

Köszönettel tartozok korábbi és jelenlegi kollégáimnak – Dr. Németh Zoltánnak, Dr. Réti Balázsnak, Bárdos Enikőnek, Kecsenovity Egonnak és Gyulavári Tamásnak –, valamint korábbi hallgatóimnak – Pogonyi Andreának és Vass Ádámnak – a munkám során nyújtott kiemelkedő segítségükért. Köszönetet mondok még azon kollégáimnak is – Fejes Dórának, Dr. Magyar Melindának és Németh Krisztiánnak –, akik a kellemes tanszéki légkör megteremtésével és támogatásukkal szintén hozzájárultak doktori értekezésem megszületéséhez.

Külön köszönöm nemzetközi partnereinken – Prof. Dr. Forró Lászlónak és csoportjának, Prof. Dr. Vladimir Aroutiounian-nak és csoportjának, Dr. Christos Tsakiroglounak és csoportjának, valamint Balogh Zoltánnak –, hogy együttműködésükkel segítettek előremozdítani kutatási munkámat. Az FT-IR mérések során nyújtott segítségért külön köszönet jár Dr. Berkesi Ottónak, a BET és a TG mérések elvégzéséért pedig Ábrahámné Baán Kornéliának, az SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék munkatársainak.

Hálásan köszönöm szüleimnek és családomnak, hogy egyetemi és doktori tanulmányaim során mindvégig támogattak és folyamatosan hittek bennem, továbbá hogy a munkámhoz szükséges nyugodt és biztos háttérrel megteremtették.

Kutatómunkám az alábbi projektek támogatásával valósult meg: Swiss National Science Foundation IZ73Z0_128037/1, Swiss Contribution SH/7/2/20, Greek-Hungarian bilateral project TÉT_10-1-2011-0536.

Irodalom

1. Berki P., *Diplomamunka – A hőkezelés hőmérsékletének hatása In_2O_3 -MWCNT nanokompozitok előállítása során.* 2012: Szegedi Tudományegyetem.
2. Németh Z., *Doktori értekezés – Fém-oxidokkal borított többfalú szén nanocső kompozitok előállítása és vizsgálata.* 2014: Szegedi Tudományegyetem - Kémia Doktori Iskola.
3. Réti B., *Doktori értekezés – Titán-dioxid alapú, többfalú szén nanocső tartalmú kompozitok előállítása, jellemzése és fotokatalitikus aktivitásuk vizsgálata.* 2015: Szegedi Tudományegyetem - Kémia Doktori Iskola.
4. Vass A., *Diplomamunka – MWCNT/ WO_3 kompozit anyagok előállítása és vizsgálata.* 2013: Szegedi Tudományegyetem.
5. Pogonyi A., *Diplomamunka – ZrO_2 /MWCNT nanokompozitok előállítása és vizsgálata.* 2015: Szegedi Tudományegyetem.
6. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., et al., *C-60 - Buckminsterfullerene*; Nature 318 (1985) p: 162-163.
7. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. and Huffman D.R., *Solid C-60 - a New Form of Carbon*; Nature 347 (1990) p: 354-358.
8. Haddon R.C., Hebard A.F., Rosseinsky M.J., et al., *Conducting Films of C_{60} and C_{70} by Alkali-Metal Doping*; Nature 350 (1991) p: 320-322.
9. Iijima S., *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*; Nature 354 (1991) p: 56-58.
10. Monthieux M. and Kuznetsov V.L., *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*; Carbon 44 (2006) p: 1621-1623.
11. Bethune D.S., Kiang C.H., Devries M.S., et al., *Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layerwalls*; Nature 363 (1993) p: 605-607.
12. Iijima S. and Ichihashi T., *Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter*; Nature 363 (1993) p: 603-605.
13. Rao C.N.R., Satishkumar B.C., Govindaraj A. and Nath M., *Nanotubes*; Chemphyschem 2 (2001) p: 78-105.
14. Rao C.N.R., Seshadri R., Govindaraj A. and Sen R., *Fullerenes, Nanotubes, Onions and Related Carbon Structures*; Materials Science & Engineering R-Reports 15 (1995) p: 209-262.
15. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. and Saito R., *Physics of Carbon Nanotubes*; Carbon 33 (1995) p: 883-891.
16. Ruoff R.S. and Lorents D.C., *Mechanical and Thermal-Properties of Carbon Nanotubes*; Carbon 33 (1995) p: 925-930.
17. Li Y.H., Wei J.Q., Zhang X.F., et al., *Mechanical and electrical properties of carbon nanotube ribbons*; Chemical Physics Letters 365 (2002) p: 95-100.
18. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G. and Dresselhaus M.S., *Electronic-Structure of Graphene Tubules Based on C-60*; Physical Review B 46 (1992) p: 1804-1811.
19. Issi J.P., Langer L., Heremans J. and Olk C.H., *Electronic-Properties of Carbon Nanotubes - Experimental Results*; Carbon 33 (1995) p: 941-948.
20. Fischer J.E. and Johnson A.T., *Electronic properties of carbon nanotubes*; Current Opinion in Solid State & Materials Science 4 (1999) p: 28-33.
21. Kim P., Shi L., Majumdar A. and McEuen P.L., *Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes*; Physical Review Letters 87 (2001) p:

22. Berber S., Kwon Y.K. and Tomanek D., *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*; Physical Review Letters 84 (2000) p: 4613-4616.
23. Sinha S., Barjami S., Iannacchione G., et al., *Off-axis thermal properties of carbon nanotube films*; Journal of Nanoparticle Research 7 (2005) p: 651-657.
24. Yakobson B.I., Brabec C.J. and Bernholc J., *Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response*; Physical Review Letters 76 (1996) p: 2511-2514.
25. Salvetat-Delmotte J.P. and Rubio A., *Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners*; Carbon 40 (2002) p: 1729-1734.
26. Guo T., Nikolaev P., Thess A., et al., *Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization*; Chemical Physics Letters 243 (1995) p: 49-54.
27. Ajayan P.M. and Iijima S., *Smallest Carbon Nanotube*; Nature 358 (1992) p: 23-23.
28. Dravid V.P., Lin X., Wang Y., et al., *Buckytubes and Derivatives - Their Growth and Implications for Buckyball Formation*; Science 259 (1993) p: 1601-1604.
29. Iijima S., *Growth of Carbon Nanotubes*; Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology 19 (1993) p: 172-180.
30. Ebbesen T.W., *Carbon Nanotubes*; Annual Review of Materials Science 24 (1994) p: 235-264.
31. Antisari M.V., Marazzi R. and Krsmanovic R., *Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments*; Carbon 41 (2003) p: 2393-2401.
32. Hernadi K., Fonseca A., Piedigrosso P., et al., *Carbon nanotubes production over Co/silica catalysts*; Catalysis Letters 48 (1997) p: 229-238.
33. Biris A.R., Lupu D., Misan I., et al., *High crystallinity multi wall carbon nanotubes synthesized by inductive heating CCVD*; Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 10 (2008) p: 2311-2315.
34. Gulino G., Vieira R., Amadou J., et al., *C₂H₆ as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition*; Applied Catalysis a-General 279 (2005) p: 89-97.
35. Couteau E., Hernadi K., Seo J.W., et al., *CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production*; Chemical Physics Letters 378 (2003) p: 9-17.
36. Vander Wal R.L., Ticich T.M. and Curtis V.E., *Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth*; Carbon 39 (2001) p: 2277-2289.
37. Hernadi K., Fonseca A., Nagy J.B., et al., *Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support*; Zeolites 17 (1996) p: 416-423.
38. Duesberg G.S., Muster J., Byrne H.J., et al., *Towards processing of carbon nanotubes for technical applications*; Applied Physics a-Materials Science & Processing 69 (1999) p: 269-274.
39. Nikolaev P., Bronikowski M.J., Bradley R.K., et al., *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*; Chemical Physics Letters 313 (1999) p: 91-97.
40. Duesberg G.S., Muster J., Krstic V., et al., *Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes*; Applied Physics a-Materials Science & Processing 67 (1998) p: 117-119.
41. Bonard J.M., Stora T., Salvetat J.P., et al., *Purification and size-selection of carbon nanotubes*; Advanced Materials 9 (1997) p: 827-.
42. Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Hiura H. and Tanigaki K., *Purification of Nanotubes*; Nature 367 (1994) p: 519-519.
43. Hiura H., Ebbesen T.W. and Tanigaki K., *Opening and Purification of Carbon Nanotubes in High Yields*; Advanced Materials 7 (1995) p: 275-276.
44. Hernadi K., Siska A., Thien-Nga L., et al., *Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes*; Solid State Ionics 141 (2001) p: 203-209.
45. Haddon R.C., Sippel J., Rinzler A.G. and Papadimitrakopoulos F., *Purification and separation of carbon nanotubes*; Mrs Bulletin 29 (2004) p: 252-259.

46. Xu Y.Q., Peng H.Q., Hauge R.H. and Smalley R.E., *Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes*; Nano Letters 5 (2005) p: 163-168.
47. Fang H.T., Liu C.G., Chang L., et al., *Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation*; Chemistry of Materials 16 (2004) p: 5744-5750.
48. Gong H., Kim S.T., Lee J.D. and Yim S., *Simple quantification of surface carboxylic acids on chemically oxidized multi-walled carbon nanotubes*; Applied Surface Science 266 (2013) p: 219-224.
49. Marshall M.W., Popa-Nita S. and Shapter J.G., *Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process*; Carbon 44 (2006) p: 1137-1141.
50. Steimecke M., Rummler S. and Bron M., *The effect of rapid functionalization on the structural and electrochemical properties of high-purity carbon nanotubes*; Electrochimica Acta 163 (2015) p: 1-8.
51. Chu H.B., Wei L., Cui R.L., et al., *Carbon nanotubes combined with inorganic nanomaterials: Preparations and applications*; Coordination Chemistry Reviews 254 (2010) p: 1117-1134.
52. Hernadi K., Ljubovic E., Seo J.W. and Forro L., *Synthesis of MWNT-based composite materials with inorganic coating*; Acta Materialia 51 (2003) p: 1447-1452.
53. Hernadi K., Couteau E., Seo J.W. and Forro L., *Al(OH)₃/multiwalled carbon nanotube composite: Homogeneous coverage of Al(OH)₃ on carbon nanotube surfaces*; Langmuir 19 (2003) p: 7026-7029.
54. Korbely B., Nemeth Z., Reti B., et al., *Fabrication of homogeneous titania/MWNT composite materials*; Materials Research Bulletin 46 (2011) p: 1991-1996.
55. Hoa N.D., Quy N.V. and Kim D., *Nanowire structured SnO_x-SWNT composites: High performance sensor for NO_x detection*; Sensors and Actuators B-Chemical 142 (2009) p: 253-259.
56. Zhu L.P., Liao G.H., Huang W.Y., et al., *Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes*; Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials 163 (2009) p: 194-198.
57. Balazsi C., Sedlackova K., Llobet E. and Ionescu R., *Novel hexagonal WO₃ nanopowder with metal decorated carbon nanotubes as NO₂ gas sensor*; Sensors and Actuators B-Chemical 133 (2008) p: 151-155.
58. Frank S., Poncharal P., Wang Z.L. and de Heer W.A., *Carbon nanotube quantum resistors*; Science 280 (1998) p: 1744-1746.
59. Jin C.H., Wang J.Y., Wang M.S., et al., *In-situ studies of electron field emission of single carbon nanotubes inside the TEM*; Carbon 43 (2005) p: 1026-1031.
60. Jiang W.F., Yang X.H., Li L.Y. and Li X.J., *Effect of growth temperature on field emission from an array of carbon nanotubes nested into a silicon nanoporous pillar array*; Thin Solid Films 517 (2008) p: 769-772.
61. Wu C.X., Li F.S., Zhang Y.A., et al., *Field emission arrays fabricated utilizing conjugated ZnO quantum dot/carbon nanotube hybrid nanocomposite*; Applied Surface Science 257 (2011) p: 4539-4542.
62. Liu Y.L., Yang H.F., Yang Y., et al., *Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes*; Thin Solid Films 497 (2006) p: 355-360.
63. Lee J., Park E.J., Choi J., et al., *Polyurethane/PEG-modified MWCNT composite film for the chemical vapor sensor application*; Synthetic Metals 160 (2010) p: 566-574.
64. Mohammadzadeh F., Jahanshahi M. and Rashidi A.M., *Preparation of nanosensors based on organic functionalized MWCNT for H₂S detection*; Applied Surface Science 259 (2012) p: 159-165.
65. Ionescu R., Espinosa E.H., Sotter E., et al., *Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers*; Sensors and Actuators B-Chemical 113 (2006) p: 36-46.
66. Li Z.P., Guo Y., Wu S.Z., et al., *Methane sensor based on palladium/MWNT nanocomposites*; Chinese Chemical Letters 20 (2009) p: 608-610.

67. Cho W.S., Moon S.I., Paek K.K., et al., *Patterned multiwall carbon nanotube films as materials of NO₂ gas sensors*; Sensors and Actuators B-Chemical 119 (2006) p: 180-185.
68. Han H.J., Choi Y.C. and Han J.H., *Preparation of transparent conducting films with improved haze characteristics using single-wall carbon nanotube-silver nanowire hybrid material*; Synthetic Metals 199 (2015) p: 219-222.
69. Hiralal P., Imaizumi S., Unalan H.E., et al., *Nanomaterial-Enhanced All-Solid Flexible Zinc-Carbon Batteries*; Acs Nano 4 (2010) p: 2730-2734.
70. <http://www.extremetech.com/electronics/170901-scientists-develop-a-flexible-carbon-nanotube-battery-to-go-with-flexible-displays>; Megtekintve - 2016. január 7.
71. https://sg.hu/cikkek/27260/szen_nanocsovekkal_javitja_fel_a_nasa_a_chipecet; Megtekintve - 2016. január 7.
72. https://sg.hu/cikkek/27970/10_gigabitet_hordozhat_a_nanocso_chip; Megtekintve - 2016. január 7.
73. Kim B., Lim D., Jin H.J., et al., *Family-selective detection of antibiotics using antibody-functionalized carbon nanotube sensors*; Sensors and Actuators B-Chemical 166 (2012) p: 193-199.
74. Jung S.M., Jung H.Y. and Suh J.S., *A simple method to fabricate chemical sensors using horizontally aligned clean carbon nanotubes*; Sensors and Actuators B-Chemical 139 (2009) p: 425-428.
75. http://ophthalmology.stanford.edu/research/basic_retinal_prosthesis.html; Megtekintve - 2016. január 7.
76. <http://news.stanford.edu/news/2011/october/stretchy-skinlike-sensor-102411.html>; Megtekintve - 2016. január 7.
77. <http://news.stanford.edu/pr/2015/pr-artificial-skin-bao-101515.html>; Megtekintve - 2016. január 7.
78. <http://www.hindawi.com/journals/jdd/2012/837327/>; Megtekintve - 2016. január 7.
79. <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/296727>; Megtekintve - 2016. január 7.
80. Thostenson E.T., Ren Z.F. and Chou T.W., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*; Composites Science and Technology 61 (2001) p: 1899-1912.
81. Maiti A. and Ricca A., *Metal-nanotube interactions - binding energies and wetting properties*; Chemical Physics Letters 395 (2004) p: 7-11.
82. Nemeth Z., Dieker C., Kukovecz A., et al., *Preparation of homogeneous titania coating on the surface of MWNT*; Composites Science and Technology 71 (2011) p: 87-94.
83. Byrappa K. and Adschiri T., *Hydrothermal technology for nanotechnology*; Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53 (2007) p: 117-166.
84. Xia Y.N., Yang P.D., Sun Y.G., et al., *One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications*; Advanced Materials 15 (2003) p: 353-389.
85. Wang J., Chen Y., Li R.H., et al., *Graphene and Carbon Nanotube Polymer Composites for Laser Protection*; Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 21 (2011) p: 736-746.
86. Liu H.Z., Ma H., Zhou W.M., et al., *Synthesis and gas sensing characteristic based on metal oxide modification multi wall carbon nanotube composites*; Applied Surface Science 258 (2012) p: 1991-1994.
87. Ghobadi H., Nemati A., Ebadzadeh T., et al., *Improving CNT distribution and mechanical properties of MWCNT reinforced alumina matrix*; Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing 617 (2014) p: 110-114.
88. Kim D.I., Vu D.T., Zhang T.F., et al., *Transition in micro/nano-scale mechanical properties of ZrO₂/multi-wall carbon nanotube composites*; Journal of the Ceramic Society of Japan 122 (2014) p: 1028-1031.
89. Michalek M., Kasiarova M., Michalkova M. and Galusek D., *Mechanical and functional properties of Al₂O₃-ZrO₂-MWCNTs nanocomposites*; Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) p: 3329-3337.

90. Toth P.S., Rabiú A.K. and Dryfe R.A.W., *Controlled preparation of carbon nanotube-conducting polymer composites at the polarisable organic/water interface*; Electrochemistry Communications 60 (2015) p: 153-157.
91. Yu J.R., Grossiord N., Koning C.E. and Loos J., *Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution*; Carbon 45 (2007) p: 618-623.
92. Xie X.L., Mai Y.W. and Zhou X.P., *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review*; Materials Science & Engineering R-Reports 49 (2005) p: 89-112.
93. Liu Y.D. and Kumar S., *Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers-A Review*; Acs Applied Materials & Interfaces 6 (2014) p: 6069-6087.
94. Nemeth Z., Reti B., Pallai Z., et al., *Chemical challenges during the synthesis of MWCNT-based inorganic nanocomposite materials*; Physica Status Solidi (b) 251 (2014) p: 2360-2365.
95. Jiang L.Q. and Gao L., *Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity*; Materials Chemistry and Physics 91 (2005) p: 313-316.
96. Chen C.S., Chen X.H., Yi B., et al., *Zinc oxide nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotubes and their optical properties*; Acta Materialia 54 (2006) p: 5401-5407.
97. Wang S., Shi X.L., Shao G.Q., et al., *Preparation, characterization and photocatalytic activity of multi-walled carbon nanotube-supported tungsten trioxide composites*; Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) p: 2396-2400.
98. Vass A., Berki P., Nemeth Z., et al., *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube/WO₃ composite materials*; Physica Status Solidi (b) 250 (2013) p: 2554-2558.
99. Baia L., Orban E., Fodor S., et al., *Preparation of TiO₂/WO₃ composite photocatalysts by the adjustment of the semiconductors' surface charge*; Materials Science in Semiconductor Processing 42 (2016) p: 66-71.
100. Aroutiounian V., Adamyan Z., Sayunts A., et al., *Comparative Study of VOC Sensors Based on Ruthenated MWCNT/SnO₂ Nanocomposites*; International Journal of Emerging Trends in Science and Technology 1 (2014) p: 1309-1319.
101. Aroutiounian V.M., Arakelyan V.M., Shahnazaryan G.E., et al., *The ethanol sensors made from α -Fe₂O₃ decorated with multiwall carbon nanotubes*; Advances in nano research 3 (2015) p: 1-11.
102. Berki P., Németh Z., Réti B., et al., *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube/In₂O₃ composites*; Carbon 60 (2013) p: 266-272.
103. Berki P., Reti B., Terzi K., et al., *The effect of titania precursor on the morphology of prepared TiO₂/MWCNT nanocomposite materials*; Physica Status Solidi (b) 251 (2014) p: 2384-2388.
104. Greenwood N.N. and Earnshaw A., *Az elemek kémiája I-III*. 2004: Nemzeti Tankönyvkiadó.
105. Tian C.X., Huang S.H. and Yang Y., *Anatase TiO₂ white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process*; Dyes and Pigments 96 (2013) p: 609-613.
106. Lee S.J., You M.S. and Im S.H., *Formation of uniform TiO₂ nanoshell on alpha-alumina nanoplates for effective metallic luster pigments*; Korean Journal of Chemical Engineering 33 (2016) p: 2732-2737.
107. Nam J.E., Kim J.H., Jo H.J., et al., *Effect of Thickness of Electrosprayed TiO₂ Photoelectrode for Application in Transparent Yellow Color Dye-Sensitized Solar Cells*; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 16 (2016) p: 10597-10601.
108. Solcova O., Spacilova L., Maleterova Y., et al., *Photocatalytic water treatment on TiO₂ thin layers*; Desalination and Water Treatment 57 (2016) p: 11631-11638.
109. Reti B., Major Z., Szarka D., et al., *Influence of TiO₂ phase composition on the photocatalytic activity of TiO₂/MWCNT composites prepared by combined sol-gel/hydrothermal method*; Journal of Molecular Catalysis a-Chemical 414 (2016) p: 140-147.
110. Reti B., Mogyrosi K., Dombi A. and Hernadi K., *Substrate dependent photocatalytic performance of TiO₂/MWCNT photocatalysts*; Applied Catalysis a-General 469 (2014) p: 153-158.

111. Mehmood U., Hussein I.A., Al-Ahmed A. and Ahmed S., *Enhancing Power Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell Using TiO₂-MWCNT Composite Photoanodes*; Ieee Journal of Photovoltaics 6 (2016) p: 486-490.
112. Nemeth Z., Horvath E., Magrez A., et al., *Preparation of titania covered multi-walled carbon nanotube thin films*; Materials & Design 86 (2015) p: 198-203.
113. Lassner E. and Schubert W.D., *Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. 1999: Springer US.
114. Gerand B., Nowogrocki G., Guenot J. and Figlarz M., *Structural Study of a New Hexagonal Form of Tungsten Trioxide*; Journal of Solid State Chemistry 29 (1979) p: 429-434.
115. Shen Y., Ding D.F. and Deng Y.Z., *Fabrication and characterization of WO₃ flocky microspheres induced by ethanol*; Powder Technology 211 (2011) p: 114-119.
116. Kim J.K., Shin K., Choi D.G. and Park J.H., *Fabrication and Photocatalytic Effects of Tungsten Trioxide Nano-Pattern Arrays*; Materials Express 1 (2011) p: 245-251.
117. Al-Ghamdi A.A., Bostanci H., Al-Hartomy O.A., et al., *Preparation of Tungsten Trioxide Nanorods by Hydrothermal Route: n-Tungsten Trioxide Nanorods/p-Silicon p-n Junction*; Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics 9 (2014) p: 327-333.
118. Regragui M., Addou M., Outzourhit A., et al., *Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films*; Thin Solid Films 358 (2000) p: 40-45.
119. Zou L.X., Zhong Q. and Liu Q.C., *Preparation and characterization of microporous nano-tungsten trioxide and its photocatalytic activity after doping rare earth*; Journal of Rare Earths 24 (2006) p: 60-66.
120. Huang J.R., Xu X.J., Gu C.P., et al., *Flower-like and hollow sphere-like WO₃ porous nanostructures: Selective synthesis and their photocatalysis property*; Materials Research Bulletin 47 (2012) p: 3224-3232.
121. Su P.G. and Pan T.T., *Fabrication of a room-temperature NO₂ gas sensor based on WO₃ films and WO₃/MWCNT nanocomposite films by combining polyol process with metal organic decomposition method*; Materials Chemistry and Physics 125 (2011) p: 351-357.
122. Bittencourt C., Felten A., Espinosa E.H., et al., *WO₃ films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies*; Sensors and Actuators B-Chemical 115 (2006) p: 33-41.
123. Duy N.V., Hoa N.D., Dat N.T., et al., *Ammonia-Gas-Sensing Characteristics of WO₃/Carbon Nanotubes Nanocomposites: Effect of Nanotube Content and Sensing Mechanism*; Science of Advanced Materials 8 (2016) p: 524-533.
124. Kharade R.R., Patil S.P., Mane R.M., et al., *Synthesis and electrochromic application of surfactants tailored WO₃ nanostructures*; Optical Materials 34 (2011) p: 322-326.
125. Ma C.A., Jin Y.X., Shi M.Q., et al., *Study of Nano-WO₃ Modified Carbon Nanotubes Supported Pt Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction*; Journal of the Electrochemical Society 161 (2014) p: F246-F251.
126. Zhou Y., Chu Y.Q., Liu W.M. and Ma C.A., *Nano-WO₃ Modified Carbon Nanotube Supported Pt Catalysts and Their Electrocatalytic Activity for Methanol Electro-Oxidation*; Acta Physico-Chimica Sinica 29 (2013) p: 287-292.
127. Pietruszka B., Di Gregorio F., Keller N. and Keller V., *High-efficiency WO₃/carbon nanotubes for olefin skeletal isomerization*; Catalysis Today 102 (2005) p: 94-100.
128. Rajesh B., Karthik V., Karthikeyan S., et al., *Pt-WO₃ supported on carbon nanotubes as possible anodes for direct methanol fuel cells*; Fuel 81 (2002) p: 2177-2190.
129. Yang H.Q., Zhao H., Dong H.X., et al., *Preparation of In₂O₃ octahedrons by heating InCl₃ aqueous solution on the Si substrate*; Materials Research Bulletin 44 (2009) p: 1148-1153.

130. Pentyala N., Guduru R.K., Shnerpunas E.M. and Mohanty P.S., *Synthesis of ultrafine single crystals and nanostructured coatings of indium oxide from solution precursor*; Applied Surface Science 257 (2011) p: 6850-6857.
131. Qurashi A., Irfan M.F. and Alam M.W., *In₂O₃ NANOSTRUCTURES AND THEIR CHEMICAL AND BIOSENSOR APPLICATIONS*; Arabian Journal for Science and Engineering 35 (2010) p: 125-145.
132. Huang B.R., Hung S.C. and Lo Y.P., *Effects of In₂O₃ modification of sprayed multiwalled carbon nanotubes for pH-sensing applications*; Materials Science in Semiconductor Processing 26 (2014) p: 710-715.
133. Ellis J.E., Green U., Sorescu D.C., et al., *Indium Oxide Single-Walled Carbon Nanotube Composite for Ethanol Sensing at Room Temperature*; Journal of Physical Chemistry Letters 6 (2015) p: 712-717.
134. Mahalingam S., Abdullah H., Ashaari I., et al., *Influence of heat treatment process in In₂O₃-MWCNTs as photoanode in DSSCs*; Ionics 22 (2016) p: 711-719.
135. Ma F.Y., Zhang S.Q., Yang X., et al., *Fabrication of metallic platinum and indium oxide codoped titania nanotubes for the simulated sunlight photocatalytic degradation of diethyl phthalate*; Catalysis Communications 24 (2012) p: 75-79.
136. Singh N., Gupta R.K. and Lee P.S., *Gold-Nanoparticle-Functionalized In₂O₃ Nanowires as CO Gas Sensors with a Significant Enhancement in Response*; Acs Applied Materials & Interfaces 3 (2011) p: 2246-2252.
137. Shen G.Z., Liang B., Wang X.F., et al., *Indium Oxide Nanospirals Made of Kinked Nanowires*; Acs Nano 5 (2011) p: 2155-2161.
138. Francioso L., Forleo A., Capone S., et al., *Nanostructured In₂O₃-SnO₂ sol-gel thin film as material for NO₂ detection*; Sensors and Actuators B-Chemical 114 (2006) p: 646-655.
139. Lin C.Y., Fang Y.Y., Lin C.W., et al., *Fabrication of NO_x gas sensors using In₂O₃-ZnO composite films*; Sensors and Actuators B-Chemical 146 (2010) p: 28-34.
140. Birkby I. and Stevens R., *Applications of zirconia ceramics*; Advanced Ceramic Materials 122-1 (1996) p: 527-551.
141. Deville S., Gremillard L., Chevalier J. and Fantozzi G., *A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia*; Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials 72B (2005) p: 239-245.
142. Garmendia N., Grandjean S., Chevalier J., et al., *Zirconia-multiwall carbon nanotubes dense nano-composites with an unusual balance between crack and ageing resistance*; Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) p: 1009-1014.
143. Garmendia N., Santacruz I., Moreno R. and Obieta I., *Influence of the Addition of Multiwall Carbon Nanotubes in the Sintering of Nanostructured Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystalline*; International Journal of Applied Ceramic Technology 9 (2012) p: 193-198.
144. Guo D.J., Qiu X.P., Zhu W.T. and Chen L.Q., *Synthesis of sulfated ZrO₂/MWCNT composites as new supports of Pt catalysts for direct methanol fuel cell application*; Applied Catalysis B-Environmental 89 (2009) p: 597-601.
145. Sun Z.Y., Zhang X.R., Na N., et al., *Synthesis of ZrO₂-carbon nanotube composites and their application as chemiluminescent sensor material for ethanol*; Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) p: 13410-13414.
146. Xiong J., Dong X.F., Song Y.B. and Dong Y.C., *A high performance Ru-ZrO₂/carbon nanotubes-Ni foam composite catalyst for selective CO methanation*; Journal of Power Sources 242 (2013) p: 132-136.
147. Frase S.L., *Basic Techniques in Electron-Microscopy*; American Journal of Medical Technology 43 (1977) p: 484-484.
148. Nomura S., Matsuda T. and Komoda T., *Edx Spectrometry Applied to Microparticles and Its Application*; Journal of Electron Microscopy 24 (1975) p: 182-183.

149. Schlögl R., *X-ray Diffraction: A Basic Tool for Characterization of Solid Catalysts in the Working State*; Advances in Catalysis, Vol 52 52 (2009) p: 273-338.
150. Griffiths P.R. and Urban M.W., *Fourier-Transform Ir and Raman-Spectroscopy of Polymers - Section Overview*; Multidimensional Spectroscopy of Polymers 598 (1995) p: 2-7.
151. Wiedemann H.G. and Bayer G., *New Developments and Applications of Thermogravimetry*; Abstracts of Papers of the American Chemical Society (1976) p: 28-28.
152. Khanzada A.W.K., *Bet Surface-Area Analysis of Nickel-Catalyst on Thoria Modified Silica Support*; Journal of the Chemical Society of Pakistan 13 (1991) p: 71-74.
153. Magrez A., Seo J.W., Miko C., et al., *Growth of carbon nanotubes with alkaline earth carbonate as support*; Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) p: 10087-10091.
154. Smajda R., Mionic M., Duchamp M., et al., *Production of high quality carbon nanotubes for less than \$1 per gram*; Physica status solidi (c) 7 (2010) p: 1236-1240.
155. Bárdos E., Kovács G., Gyulavári T., et al., *Novel synthesis approaches for WO₃-TiO₂/MWCNT composite photocatalysts- problematic issues of photoactivity enhancement factors*; Catalysis Today (2017) p: In Press.
156. Inoue F., Ando R.A. and Corio P., *Raman evidence of the interaction between multiwalled carbon nanotubes and nanostructured TiO₂*; Journal of Raman Spectroscopy 42 (2011) p: 1379-1383.
157. Miranda S.M., Romanos G.E., Likodimos V., et al., *Pore structure, interface properties and photocatalytic efficiency of hydration/dehydration derived TiO₂/CNT composites*; Applied Catalysis B-Environmental 147 (2014) p: 65-81.
158. Gupta V. and Saleh T., *Synthesis of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites; Adsorption and Photo-Degradation*. Carbon Nanotubes - From Research to Applications, ed. S. Bianco. Vol. 17. 2011: InTech.
159. Rey J.F.Q., Plivelic T.S., Rocha R.A., et al., *Synthesis of In₂O₃ nanoparticles by thermal decomposition of a citrate gel precursor*; Journal of Nanoparticle Research 7 (2005) p: 203-208.